N° d'ordre : 114

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Claude MENDELSOHN

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

1re Thèse - Nouveaux aspects du comportement réactionnel des halogénures de germanium vis-à-vis des organomagnésiens.

2e Thèse - Propriétés semiconductrices du germanium et applications.

---

soutenue le 13 mai 1966, devant la Commission d'Examen :

MM. R. CALAS, Doyen..... *Président*

P. HAGENMULLER, Professeur..... } *Examinateurs*
J. VALADE, Professeur..... }
J. LASCOMBE, Professeur..... }

— 1966 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549617_0008

N° d'ordre : 114

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Claude MENDELSOHN

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

1re Thèse - Nouveaux aspects du comportement réactionnel des halogénures de germanium vis-à-vis des organomagnésiens.

2e Thèse - Propriétés semiconductrices du germanium et applications.

---

soutenue le 13 mai 1966, devant la Commission d'Examen :

MM. R. CALAS, Doyen.....	*Président*
P. HAGENMULLER, Professeur.....	*Examinateurs*
J. VALADE, Professeur.....	
J. LASCOMBE, Professeur.....	

— 1966 —

UNIV.
LEIDEN

UNIVERSITE
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire M. BRUS

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. DAURE	Recteur honoraire de l'Académie de CAEN
M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. QUELET	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

Professeurs

M. DANGEARD	Botanique
M. GENEVOIS	Chimie biologique et Phys. vég.
M. CAU	Physique expérimentale
M. BRUS	Chimie
M. AVEL	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle

M. WEILL ..... Anatomie comparée et embryogénie

M. DUFRESNOY ..... Mathématiques générales

M. LAFON ..... Physiologie générale

M. BOUNHIOL ..... Biologie animale

M. SERVANT ..... Physique

M. CALAS ..... Chimie organique

M. GAY ..... Cristallographie et minéralogie

M. PACAULT ..... Chimie Physique

M. SCHOELLER ..... Géologie

M. DAVID ..... Biologie végétale

M. COLMEZ ..... Méthodes mathématiques de la physique

M. CAMBAR ..... Biologie animale

M. VIGNEAUX ..... Géologie

M. PANOUSE ..... Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. ARZELIES ..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. RIBEREAU-GAYON .... Oenologie et chimie agricole

M. RISS ..... Mathématiques

M. GUIZONNIER ..... Physique

M. HAGET ..... Zoologie expérimentale

M. SEMIROT ..... Astronomie

M. CHASTEL ..... Physique nucléaire

M. HAGENMULLER ..... Chimie minérale

M. ALLARD ..... Chimie

M. CREAC'H ..... Biologie animale S.P.C.N.

M. LOUDETTE ..... Mécanique physique

M. PATY ..... Chimie

M. BORDES ..... Préhistoire

M. SECHET ..... Botanique

M. LAFARGUE ..... Physique - C.S.U. de PAU -

M. BAGANAS ..... Mathématiques

M. VALENTIN ..... Radioélectricité

M. ENNOUCHI ..... Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. EYME ..... Botanique

M. FRAINNET ..... Chimie organique

M. RUAMPS ..... Physique électronique

M. DESCHAMPS ..... Chimie - C.S.U. de PAU -

M. HOARAU ..... Chimie physique

M. LALANDE ..... Chimie appliquée

M. MARCHAND ..... Chimie

M. GOTTIS ..... Géologie dynamique

M. LEMANCEAU ..... Chimie

M. CLASTRE ..... Cristallographie physique

M. BLONDEL ..... Mathématiques

M. SOURRISSEAU ..... Chimie M.P.C.-S.P.C.N.

M. JOUSSOT-DUBIEN .... Chimie M.P.C.-S.P.C.N.

M. MAYER ..... Physique - C.S.U. de PAU -

Mle FAURE-MURET ..... Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)

Mle LAFFITTE ..... Physique M.G.P.

M. ROCH ..... Physique

M. LOCHET ..... Physique

M. VALADE ..... Chimie organique

M. VINDT ..... Biologie végétale

M. REGNIER ..... Mathématiques

M. DESTRIAU ..... Chimie

M. PETIT ..... Physique corpusculaire

M. CLIN ..... Géologie

M. BARAUD ..... Chimie biologique

M. EMBERGER ..... Géologie

M. CARDO ..... Psychophysiologie

M. SIMONOFF ..... Chimie physique

M. BOTHOREL ..... Chimie

M. CHARRU ..... Physique M.P.C.

M. LASCOMBE ..... Chimie

M. N... ..... Calcul infinitésimal

Maître de conférences honoraire

M. DE PUYMALY

Maître de conférences associé

M. TRAN TRENG GIEN

Maître de conférences

M. BONASTRE ..... Chimie - C.S.U. de PAU -

M. RIMPAULT ..... Physique théorique

M. BARETS ..... Biologie animale

M. GROMB ..... Chimie - C.S.U. de PAU -

M. BELLON ..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. HARDY ..... Chimie

M. BERTHE ..... Mathématiques - C.S.U. de PAU -

Mme VINH MAU ..... Physique théorique

M. ROUSSEAU ..... Physique

M. RIBEREAU-GAYON P. Chimie oenologie

M. PINEAU ..... Chimie minérale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. DUBOST ..... Physique - C.S.U. de PAU -

M. DUPUY ..... Physique - C.S.U. de PAU -

M. MENNRATH ..... Physique

M. LEVEQUE ..... Géologie approfondie

M. ANDRE ..... Biologie générale

Mle DUTRIEU ..... Physiologie animale

Mme PETIT ..... Physique

M. RAULT ..... Chimie minérale

M. BOUAS-LAURENT ..... Chimie organique

Mme LEHMANN ..... Calcul des probabilités

M. LEHMANN ..... Mathématiques

M. MATTENET ..... Mathématiques - C.S.U. de PAU -

Conseiller Administratif

M. LLORENS

A MES PARENTS

A MA FEMME pour sa présence et son aide

A TOUS LES MIENS

A Monsieur le Doyen Raymond CALAS
Professeur de Chimie Organique
à la Faculté des Sciences de Bordeaux

A Monsieur Jacques VALADE
Professeur de Chimie Organique
à la Faculté des Sciences de Bordeaux

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux. Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur le Doyen R. CALAS le témoignage de ma profonde gratitude pour l'accueil bienveillant qu'il m'a toujours réservé et pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Mon Maître, Monsieur le Professeur J. VALADE, a eu la charge de m'initier à la recherche. Il m'a guidé et encouragé sans relâche tout au long de ce travail. Je tiens à l'assurer de ma plus sincère reconnaissance pour la direction scientifique qu'il a assumée et pour les marques de confiance et d'amitié qu'il m'a toujours témoignées.

Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER me fait le très grand honneur de juger mon travail. Je le prie de bien vouloir croire en ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur J. LASCOMBE a accepté de faire partie du jury. Je l'en remercie très respectueusement.

Je suis reconnaissant à F. METRAS de m'avoir fait profiter de son expérience acquise en chimie organosiliciée ; ses conseils, ses encouragements et son amitié ont été pour moi extrêmement précieux.

Je suis très obligé à Madame J. VALADE de l'aide et des conseils qu'elle a bien voulu me prodiguer dans de nombreux domaines et en particulier dans celui de la chromatographie en phase gazeuse.

Je remercie mon ami J. SERMENT pour la gentillesse et la compétence avec lesquelles il m'est venu en aide dans le domaine qui est le sien.

Je ne saurais oublier tous mes camarades du laboratoire qui m'ont apporté par leur amitié et leur enthousiasme le réconfort moral de tout travail en équipe.

Je remercie enfin le Germanium Research Committe pour m'avoir fourni des matières de base nécessaires à la réalisation de ce travail, ainsi que Monsieur le Professeur VAN DER KERK et l'Institut T.N.O. d'Utrecht qui ont bien voulu me faire parvenir des échantillons de dérivés halogénés.

NOUVEAUX ASPECTS DU COMPORTEMENT DES HALOGENURES DE GERMANIUM VIS A VIS DES ORGANOMAGNESIENS

INTRODUCTION

Une des voies d'accès très souvent utilisée au laboratoire pour réaliser la synthèse de liaisons Métal-Carbone dans le cas des éléments de la colonne IV B (Métal = Si, Ge, Sn, Pb) consiste en l'action, sur les halogénures correspondants, de réactifs organométalliques (en particulier les organomagnésiens). On effectue ainsi la substitution progressive des atomes d'halogène par des groupements carbonés :

$$MX_4 \xrightarrow{RMgX} R_nMX_{4-n} \qquad n = 1 \text{ à } 4$$

Pourtant, dans le cas de groupes organiques encombrants, cette substitution peut ne pas aller jusqu'à son terme : en particulier pour le silicium et le germanium pour lesquels il est difficile, voire impossible, d'obtenir la tétrasubstitution. Par contre, dans certaines conditions expérimentales, on observe la formation de produits inattendus comportant des liaisons Métal-Hydrogène.

L'objet de nos recherches a été de mettre en évidence les phénomènes anormaux pouvant intervenir lors de la réaction des halogénures du germanium avec les organomagnésiens, d'en préciser les limites et de proposer une interprétation.

Nous avons établi que ce problème revêt en fait deux aspects distincts selon les conditions expérimentales utilisées :

A température élevée, nous avons montré que tout revient à envisager les possibilités de substitution du dernier halogène, c'est à dire l'action des organomagnésiens sur les halogénures de triorganogermanium. Nous avons mis en évidence, dans le cas où la réaction normale est difficile, voire impossible, la formation de triorganogermane R_3GeH. Sur divers exemples, nous avons entrepris de préciser le mécanisme de la réaction en envisageant toutes les hypothèses compatibles avec nos observations. Nous serons amenés en particulier, à mettre en cause la stabilité thermique des réactifs de Grignard ; nous étudierons les effets de leur décomposition. Ces résultats seront décrits dans la première partie de ce mémoire.

A basse température, au contraire, nous montrerons, dans la deuxième partie de notre travail, qu'un phénomène très différent, ayant également pour conséquence la formation de liaisons Ge-H, peut intervenir, directement à partir du tétrachlorure de germanium. Après avoir précisé les conditions expérimentales favorables, nous passerons en revue les différentes hypothèses compatibles avec les faits expérimentaux observés. Nous montrerons que dans ce cas la réaction procède par un mécanisme différent du précédent et qu'il faut retenir l'intervention d'un composé transitoire à liaison Ge-Mg dont l'hydrolyse est responsable de la présence de germane. Nous examinerons le mode de formation de ce magnésien germanié.

Nous aborderons dans la troisième partie de notre exposé l'étude de la synthèse directe de la liaison Ge-Mg à partir de chlorures de triorganogermanium ainsi qu'une ébauche du comportement réactionnel du magnésien germanié en tant qu'agent de synthèse. Nous décrirons en particulier sa réactivité vis à vis de composés à halogènes mobiles.

L'ensemble de notre travail sera divisé de la manière suivante :

PLAN DE L'ETUDE

- GENERALITES -

- PREMIERE PARTIE -

ACTION REDUCTRICE DES ORGANOMAGNESIENS SUR LES CHLORURES DE TRIORGANOGERMANIUM

Chapitre I : Mise en évidence et limites de l'action réductrice des organomagnésiens sur les chlorures de triorganogermanium

Chapitre II : Interprétation et mécanisme

- DEUXIEME PARTIE -

MISE EN EVIDENCE DE LA LIAISON Ge-Mg PAR ACTION DE CERTAINS ORGANOMAGNESIENS SUR LE TETRACHLORURE DE GERMANIUM

Chapitre I : Mise en évidence de la formation de triorganogermanes par action de certains organomagnésiens sur le tétrachlorure de germanium

Chapitre II : Mécanisme de formation des triorganogermanes : organomagnésien germanié

- TROISIEME PARTIE -

SUR L'OBTENTION DIRECTE DE LA LIAISON Ge-Mg

Chapitre I : Synthèse directe de la liaison Ge-Mg

Chapitre II : Sur la réactivité de la liaison Ge-Mg

- RESUME ET CONCLUSIONS -

G E N E R A L I T E S

I- TECHNIQUES GENERALES

A- DOSAGE DES ELEMENTS

1- Germanium

La détermination quantitative du germanium dans ses combinaisons organiques met en jeu la transformation du métal à l'état d'oxyde germanique GeO_2 ; nous avons utilisé la méthode de KRAUSE (1) modifiée par KRAUS et BROWN (2) faisant intervenir la destruction de la substance organique par oxydation sulfonitrique ; compte tenu de la grande stabilité de la liaison Ge-C, on facilite l'attaque par addition de faibles quantités de brome (3).

Dans un creuset de quartz, calciné à poids constant, 200 à 400 mg de substance sont traités par quelques gouttes de brome puis, aprés réaction, par un mélange de 5 cm^3 d'acide sulfurique concentré et 5 cm^3 d'acide nitrique fumant; on achève l'attaque par évaporation lente au bain de sable jusqu'à obtention d'un résidu solide blanc ; on calcine alors à température modérée jusqu'à poids constant.

2- Carbone et hydrogène

Les dosages ont été effectués par le laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S. auquel nous adressons nos plus vifs remerciements.

3- Halogènes

Les halogènes liés au germanium sont facilement dosés, aprés hydrolyse alcaline, par la méthode de Volhard.

B- CONSTANTES PHYSIQUES

Indices de réfraction et densités ont été mesurés à 20°C.

Tous nos calculs de réfraction moléculaire utilisent les valeurs des réfractions de liaison proposées par DENBIGH (4) pour la chimie organique et par CHRISTOPHER (5) pour les composés organiques du germanium.

Nous avons rassemblé dans le tableau I les valeurs les plus fréquemment employées.

C- CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

1- Spectrographie infrarouge

Les spectres d'identification ont été enregis-

Liaison	Module $cm^3.mole^{-1}$	Liaison	Module $cm^3.mole^{-1}$
C-H	1,69	C-N	1,54
$C-C_{aliph.}$	1,25	O-H	1,73
C=C	4,16	$Ge-C_{aliph.}$	3,00
C-C	6,40	$Ge-C_{ar.}$	4,76
$C_{ar}-C_{ar}$	2,73	Ge-H	3,64
C-O	1,51	Ge-D	3,65
C=O	3,38	Ge-O	2,59
C-Cl	6,53	Ge-Cl	8,00
C-Br	9,37	Ge-Ge	6,85

Tableau I

Réfractions de liaisons

trés au moyen des spectrographes Perkin Elmer 137 et 237 et Beckman IR 10.

Pour les études nécessitant une grande précision dans l'attribution des fréquences de vibration, nous avons eu à notre disposition un spectrographe Leitz.

Les caractéristiques de ces appareils sont rassemblées en appendice.

2- Chromatographie en phase gazeuse

Nous avons eu recours à cette technique, chaque fois que les constantes physiques et la stabilité des produits de réaction l'autorisaient ; utilisée en tant que moyen d'idenfication et critère de pureté, elle nous a été également d'un grand secours pour établir les bilans réactionnels et séparer par chromatographie préparative des mélanges complexes, non résolus par les moyens classiques de séparation.

3- Résonance magnétique nucléaire

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60 fonctionnant à 60 mégacycles ; les signaux ont été repérés par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne.

II- COMPOSES ORGANIQUES DU GERMANIUM

A- NOMENCLATURE

A l'image de la position du germanium dans la colonne IV B, intermédiaire entre le silicium et l'étain, la nomenclature des composés organiques de cet élément est elle-même à la limite du système de notation de type organique adopté pour le silicium et de celui du type minéral utilisé pour l'étain.

On réserve généralement en France (6) le terme de germane aux composés renfermant dans leur molécule au moins une liaison Ge-H et le suffixe germanium aux dérivés comportant un atome de ce métal lié à des éléments autres que l'hydrogène. Par exemple :

GeH_4 : monogermane (par opposition à Ge_2H_6 digermane)
R_3GeH : trialcoylgermane
R_4Ge : tétraalcoylgermanium
R_3GeCl : chlorure de trialcoylgermanium

Cependant cette règle n'est pas rigoureuse ; en effet, dans le cas de chaînes constituées uniquement par du germanium, on utilise également le terme de germane, même

en l'absence de liaison GeH. Par exemple :

R_6Ge_2 : hexaalcoyldigermane

Nous utiliserons ce système de notation.

B- MATIERES PREMIERES

On trouve communément dans le commerce le germanium sous forme de métal pulvérulent ou d'oxyde germanique GeO_2 très purs ; le tétrachlorure $GeCl_4$, matière première de la chimie des composés organiques du germanium, est déjà plus rare et financièrement moins abordable.

Le Germanium Research Committee a mis à notre disposition des quantités notables de germanium, de GeO_2 et de $GeCl_4$. Néanmoins, nous avons du réaliser la conversion de l'oxyde en tétrachlorure ; par ailleurs, pour mener à bien notre travail, il nous a fallu préparer, à partir du germanium métallique, le trichlorogermane $HGeCl_3$. Nous décrivons ci-dessous la synthèse de ces matières premières et également un exemple de préparation d'un chlorure de triorganogermanium.

1- Préparation du tétrachlorure de germanium

Ce composé constitue la base de synthèse, par action des réactifs organométalliques, de la plupart des composés organiques du germanium.

La méthode d'obtention à partir de GeO_2 consiste à distiller une solution chlorhydrique d'oxyde germani-

que dans un courant de gaz chlorhydrique ; l'équilibre suivant s'établit :

$$GeO_2 + 4\ HCl \rightleftharpoons GeCl_4 + 2\ H_2O$$

que l'on déplace vers la droite.

Nous avons adopté la technique décrite avec beaucoup de précision dans Inorganic Syntheses (7) en la modifiant de façon à pouvoir opérer sur des quantités de réactifs plus importantes.

Nous donnons ci-dessous le mode opératoire que nous avons utilisé :

Un ballon de 2 litres, à deux tubulures, alimenté par une source de gaz chlorhydrique sec, est surmonté successivement d'un réfrigérant ascendant, d'un tube vertical rempli de billes de verre ; ce dernier se trouve relié, par une colonne à chlorure de calcium, à un piège refroidi à -80° (mélange acétone-carboglace) ; l'ensemble est protégé de l'humidité par un barboteur à acide sulfurique concentré précédé d'un flacon de garde.

Dans le ballon, on porte au reflux une solution de 50 g de GeO_2 dans 1300 cm^3 d'acide chlorhydrique 6,5N, tandis que simultanément un courant de gaz chlorhydrique parcourt l'appareillage (débit de l'ordre de 600 cm^3 à la minute) ; au bout d'une heure trente, on recueille dans le piège 93 g de tétrachlorure de germanium brut (rendement 90%). Ce produit, saturé de gaz chlorhydrique, est traité au carbonate de sodium anhydre ; par distillation, on obtient environ 88 g (rendement 85%) de tétrachlorure pur (Eb_{760} : 83-84° , n_D^{20} : 1,4631).

2- Préparation du trichlorogermane

Un seul mode opératoire, à notre connaissance, conduit à des rendements satisfaisants en trichlorogermane $HGeCl_3$; il a été décrit par PETROV et ses collaborateurs (8). On fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec sur du germanium porté à 450° en présence de quantités catalytiques de poudre de cuivre contenus dans un tube de quartz (diamètre 18mm, longueur 900mm) placé dans la cavité d'un four tubulaire. Un piège refroidi à -80° (chloroforme-carboglace) permet de condenser les produits liquides. La protection contre l'humidité se trouve assurée par un barboteur à acide sulfurique concentré précédé d'un flacon de garde.

On introduit au centre du tube de quartz un mélange homogène constitué de 50 g de germanium pulvérulent très pur et de 10 g de poudre de cuivre. L'ensemble est porté à 450°, tandis qu'un courant de gaz chlorhydrique traverse l'appareillage. Au bout de 5 heures, on recueille dans le piège 83 g d'un mélange de trichlorogermane et de tétrachlorure de germanium dont la séparation par distillation fractionnée est mal aisée du fait de la proximité des points d'ébullition ($HGeCl_3$ Eb_{760} : 75-76°, $GeCl_4$ Eb_{760} : 83-84°) et de l'instabilité du trichlorogermane.

Une meilleure méthode (9) consiste à isoler le trichlorogermane sous forme d'éthérate $2(C_2H_5)_2O,HGeCl_3$, de constantes bien définies (n_D^{20} : 1,495, d_4^{20} : 1,252), insoluble dans le tétrachlorure de germanium.

On traite, à l'abri de l'humidité, le mélange à séparer par une fois et demie son poids d'éther éthylique anhydre ; le milieu démixe en deux couches dont l'une se pré-

sente sous l'aspect d'une phase huileuse de coloration légèrement bleue-vert, insoluble dans l'éther ; on recueille cette fraction par décantation.

Pour régénérer le trichlorogermane, on distille l'éthérate sous vide (20mm) à 0° pendant deux heures et demie. (Rendement 45%).

3- Préparation des chlorures de triorganogermanium

Pour réaliser nos expériences, nous avons utilisé une série de chlorures de triorganogermanium R_3GeCl ; ces composés se forment lors de la réaction des réactifs organométalliques avec le tétrachlorure de germanium ; cependant, même en opérant dans des proportions stoechiométriques, on obtient le mélange des dérivés de substitution souvent difficile à séparer :

$$GeCl_4 \xrightarrow{RMgX} R_nGeCl_{4-n}$$

Font exception les groupes organiques très encombrants (par exemple : R = C_6H_{11}, $isoC_3H_7$) pour lesquels le stade ultime de substitution correspond justement au chlorure de triorganogermanium.

Dans le cas général, la voie d'accès la plus commode consiste à préparer le dérivé tétrasubstitué en utilisant un gros excès de réactif organométallique vis à vis du tétrachlorure de germanium :

$$GeCl_4 \xrightarrow[\text{excès}]{RMgX} GeR_4$$

A partir du tétraorganogermanium, on obtient alors le chlorure de triorganogermanium avec d'excellents rendements par réaction de redistribution (10) :

$$3\ R_4Ge + GeCl_4 \xrightarrow{AlCl_3} 4\ R_3GeCl$$

Nous allons décrire un exemple de ces deux réactions.

a- Préparation du tétraéthylgermanium

Dans un ballon de Grignard d'un litre muni d'une agitation mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, l'ensemble protégé de l'humidité par une colonne à chlorure de calcium, on verse deux moles d'une solution éthérée de bromure d'éthylmagnésium préparée selon la méthode habituelle.

On ajoute ensuite, par un goutte à goutte rapide, 53,6 g (0,25 mole) de tétrachlorure de germanium en solution dans 80 cm^3 [illegible] anhydre ; la réaction est très exothermique, un précipité gris apparaît qui prend progressivement de la consistance.

L'addition terminée, on élimine par chauffage l'éther que l'on remplace par un égal volume d'heptane anhydre afin de pouvoir augmenter la température de réaction ; on porte alors le milieu au reflux pendant 8 heures.

Après refroidissement, on hydrolyse par une solution aqueuse d'acide sulfurique à 10% jusqu'à dissolution des précipités dus aux sels de magnésium. On décante la couche

organique et la phase aqueuse est extraite trois fois à l'éther. L'ensemble des phases organiques est séché sur sulfate de sodium et fractionné soigneusement.

On recueille ainsi 41 g (rendement 88%) de tétraéthylgermanium dont les constantes physiques sont les suivantes : Eb_{27} : 60-61°, n_D^{20} : 1,4431, d_4^{20} : 0,9927 .

Dans le cas où l'on désire obtenir un produit exempt de toute trace d'impureté, on agite le dérivé de tétrasubstitution avec son volume d'acide sulfurique concentré. Aprés décantation, lavage à l'eau et séchage sur sulfate de sodium, on recueille par distillation un composé rigoureusement pur.

b- Préparation du chlorure de triéthylgermanium

Les conditions expérimentales ont été décrites avec précision par RIJKENS et VAN DER KERK (11) ; l'équation de la réaction d'après les auteurs est la suivante :

$$1{,}04\ GeCl_4 + 3{,}34\ (C_2H_5)_4Ge \xrightarrow[200°]{0{,}2\ AlCl_3} 3{,}96\ (C_2H_5)_3GeCl + 0{,}04\ (C_2H_5)_4Ge$$

Conformément à ces données, nous avons fait agir à l'autoclave (200°) pendant 18 heures 40 g (0,21 mole) de tétraéthylgermanium avec 14,2 g (0,066 mole) de tétrachlorure de germanium, en présence de 1,7 g (0,013 mole) de chlorure d'aluminium finement broyé.

Aprés refroidissement, on récupère un liquide coloré en brun sombre par un solide en suspension que l'on éli-

mine par filtration (m = 1,5 g). On fractionne soigneusement le liquide résiduel avec une colonne à distiller efficace (colonne à bande tournante par exemple) ; on recueille 48 g de chlorure de triéthylgermanium (rendement par rapport au germanium mis en jeu : 89%) dont les caractéristiques sont conformes à celles décrites dans la littérature.

C- COMPORTEMENT REACTIONNEL

Les caractéristiques essentielles de la chimie des composés organiques du germanium sont la tétravalence de l'élément, l'impossibilité de former des liaisons multiples de type $p\pi - p\pi$, la stabilité de la liaison Ge-C, la réactivité des liaisons Ge-X (X = halogène) et Ge-H.

1- Tétravalence du germanium

Comme tous les éléments de la colonne IVB, le germanium posséde quatre électrons de valence qui, dans l'état fondamental, occupent les orbitales 4s et 4p. Quatre électrons supplémentaires au maximum peuvent y être accueillis ; il en résulte une forte tendance à former quatre liaisons covalentes, l'énergie minimale du système correspondant alors à l'hybridation sp^3 (arrangement tétraédrique). Le germanium sera donc tétravalent dans ses composés organiques, la divalence n'ayant été envisagée que dans un trés petit nombre de cas, à propos de composés dont la structure n'a pas encore été décrite avec certitude.

Par ailleurs, les orbitales 4d libres autorisent la formation de liaisons supplémentaires de coordinance : pen-

tacoordination sp^3d arrangement trigonal bipyramidal, hexacoordination sp^3d^2 tétragonal bipyramidal ; les recherches dans ce domaine sont encore peu nombreuses.

La présence des orbitales d vacantes paraît exclure l'intervention de liaisons $p\pi - p\pi$ de même que pour l'étain et le silicium. Les composés R_2GeY, dans lesquels Y est un groupement bivalent comme O, S, NR, n'ont été isolés que sous forme de polymères ; il semble que l'explication doive trouver son origine dans l'existence d'autres possibilités de liaisons du type $d\pi - p\pi$ plus favorables d'un point de vue énergétique.

2- Liaison Ge-C

Obtenue très commodément par action des réactifs organométalliques sur le tétrachlorure de germanium, elle est aussi solide que la liaison Si-C et beaucoup plus que Sn-C. Citons la grande stabilité des dérivés tétrasubstitués saturés R_4Ge que l'on purifie, comme les alcanes, par lavage à l'acide sulfurique concentré et qui ne peuvent être dégradés que par des agents très agressifs comme l'acide fluorhydrique ou les halogènes.

Néanmoins la présence d'un groupe fonctionnel en α de la liaison Ge-C exhalte la réactivité de celle-ci alors que dans une position plus éloignée, son influence est le plus souvent négligeable (87).

3- Liaison Ge-X

Très réactive, elle est hydrolysée immédiatement en milieu neutre ou alcalin pour former des hydroxydes

instables à de rares exceptions près :

$$2\ R_3GeX + H_2O \longrightarrow 2\ R_3GeOH \longrightarrow (R_3Ge)_2O + 2\ HX$$

Les composés qui la comportent sont d'excellents intermédiaires réactionnels qui permettent d'accéder à tous les autres types de liaison : Ge-H par action des réducteurs (aluminohydrure de lithium ou borohydrure de sodium), Ge-OR au moyen des alcoolates métalliques, Ge-N à l'aide de l'ammoniac ou des amines, Ge-S par action d'hydrogène sulfuré ou des mercaptans, etc...

4- Liaison Ge-H

Les germanes possèdent des propriétés réductrices marquées, mais faibles cependant en comparaison du pouvoir réducteur des hydrures d'étain : ainsi Ge-H ne réduit pas la fonction carbonyle. Une caractéristique de cette liaison est sa stabilité vis à vis de l'hydrolyse alcaline : la potasse aqueuse ou alcoolique ne réagit pratiquement pas sur les trialcoylgermanes R_3GeH alors que les composés isologues du silicium et surtout de l'étain y sont très sensibles.

Enfin sa possibilité de fixation sur les liaisons multiples, activées ou non, en fait un agent de synthèse prépondérant pour accéder aux dérivés organiques fonctionnels du germanium.

PREMIERE PARTIE

ACTION REDUCTRICE DES ORGANOMAGNESIENS

SUR LES CHLORURES DE TRIORGANOGERMANIUM

L'action des organomagnésiens sur les halogénures de triorganogermanium aboutit, avec d'excellents rendements, à la formation du dérivé de tétrasubstitution R_3GeR'.

$$R_3GeX + R'MgX \longrightarrow R_3GeR' + MgX_2$$

Ainsi, MAZEROLLES (12) décrit la synthèse d'une série de tétraalcoylgermaniums mixtes à groupes organiques saturés à partir de l'iodure de triéthylgermanium. Pour notre part, nous avons obtenu, avec un rendement supérieur à 90%, le tétra-n-butylgermanium par action du n-butylmagnésium sur le chlorure de tri-n-butylgermanium.

Pourtant quelques auteurs (13) signalent un certain nombre d'échecs ; en particulier, il n'a jamais été possible de synthétiser par cette voie les tricyclohexylorganogermaniums $(C_6H_{11})_3GeR$ pour R = isopropyle, cyclohexyle, phényle.

Lorsque nous avons réalisé des expériences analogues en portant le milieu réactionnel à température élevée (160°), nous avons constaté, dans certains cas, la présence de quantités importantes de triorganogermane R_3GeH (88). Cette réaction anormale, jamais observée en série des composés organiques du germanium, a cristallisé notre attention.

Nous en aborderons l'étude par l'exposé des conditions opératoires ayant conduit à la mise en évidence de germanes avant d'envisager le mécanisme qui permet de l'interpréter.

CHAPITRE I

MISE EN EVIDENCE ET LIMITES DE L'ACTION REDUCTRICE DES ORGANOMAGNESIENS SUR LES CHLORURES DE TRIORGANOGERMANIUM

Les premiers cas envisagés nous ont amenés à penser que la présence de triorganogermanes était en relation d'une part avec la taille des groupements organiques liés au germanium, d'autre part avec la nature de l'organomagnésien. Nous avons donc étudié l'action de chlorures de triorganogermanium à groupe organique d'encombrement croissant (R = n-butyle, phényle, cyclopentyle, isopropyle, cyclohexyle) vis à vis d'organomagnésiens peu ou très encombrés (R' = n-butyle, cyclopentyle, isopropyle, cyclohexyle). Nous verrons que, dans nos conditions expérimentales, les facteurs influençant le cours de la réaction sont essentiellement la gêne stérique et le pouvoir réducteur de l'organomagnésien.

Nous nous sommes attardés sur le cas du chlorure de triphénylgermanium en raison de l'intérêt que suscite l'existence simultanée de triphénylgermane et d'hexaphényldigermane ; nous étudierons la réaction à différentes températures vis à vis

de divers organomagnésiens.

La présentation de ce travail comportera la description du mode opératoire général ; puis, nous donnerons le détail analytique de chacune des expériences ; enfin, un résumé sous forme de tableaux, rassemblera l'ensemble de nos observations et servira de support aux conclusions.

I- MODE OPERATOIRE GENERAL

Dans un ballon de Grignard de 250 cm^3 équipé d'une agitation mécanique, d'une ampoule à brome et d'un ensemble permettant la collection des vapeurs (réfrigérant et rectificateur refroidi), protégés de l'humidité et sous atmosphère d'hélium, on place 0,05 mole de chlorure de triorganogermanium. On ajoute ensuite 0,25 mole d'une solution éthérée d'organomagnésien préalablement filtrée et l'on porte lentement en 2 heures à la température de 160° que l'on maintient pendant une heure. Le milieu réactionnel prend une consistance pâteuse tandis que distillent les composés volatils.

Après refroidissement, on reprend par 100 cm^3 d'éther avant d'hydrolyser à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10% ; on poursuit l'hydrolyse jusqu'à dissolution des sels de magnésium ; on procède alors à une décantation et la phase éthérée est séchée sur sulfate de sodium.

Les fractions légères (jusqu'à 100°) sont recueillies soigneusement par distillation, jointes au distillat issu de la réaction et l'ensemble analysé en particulier par chromatographie en phase gazeuse.

On réalise pour terminer, le fractionnement des résidus lourds.

Remarque :

Les chlorures de triorganogermanium ont été soit synthétisés par voie magnésienne à partir du tétrachlorure de germanium par la méthode rappelée plus haut, soit fournis par l'Institut de Chimie Organique T.N.O. d'Utrecht.

II- ETUDE ANALYTIQUE

Remarques préliminaires

Dans chacune des expériences que nous allons décrire, nous avons observé la présence, d'une part des carbures saturé et insaturé, d'autre part de l'alcool, correspondants au groupe organique de magnésien mis à réagir.

Nous étudierons de façon très précise, lors de la recherche du mécanisme de formation des triorganogermanes, les proportions relatives des carbures saturé et insaturé ; afin de ne pas alourdir la présentation, nous ne mentionnerons pas ces produits au cours de l'étude analytique.

L'alcool isolé dans chacun des cas étudiés trouve son origine dans une oxydation de l'organomagnésien à température élevée, par l'oxygène présent dans l'atmosphère de l'appareillage (malgré un balayage par de l'hélium) suivant le schéma des réactions :

$$RMgX \xrightarrow{O_2} RO_2MgX \xrightarrow{RMgX} 2\ ROMgX \xrightarrow{2\ H_2O} 2\ ROH + Mg(OH)_2 + MgX_2$$

1- Action du chlorure de n-butylmagnésium sur le chlorure de tri-n-butylgermanium

14 g de chlorure de tri-n-butylgermanium conduisent à 13,9 g de tétra-n-butylgermanium (rendement 93%) dont les constantes physiques sont en accord avec celles fournies par la littérature (14) ($Eb_{0,1}$: 104-105° ; n_D^{20} : 1,4570 ; d_4^{20} : 0,933 ; RM calculé pour $C_{16}H_{36}Ge$: 87,84, trouvé : 87,89) ; son spectre infrarouge directement superposable à celui d'un tétra-n-butylgermanium de référence présente en particulier les bandes d'absorption signalées par R.J. CROSS et F. GLOCKLING (15).

Par ailleurs, on recueille en tête de distillation (Eb_{760} : 118-119°) 1,1 g de butanol.

2- Action du chlorure de n-butylmagnésium sur le chlorure de tricyclohexylgermanium

A partir de 17,9 g de chlorure de tricyclohexylgermanium, nous avons mis en évidence 16,7 g de n-butyltricyclohexylgermanium $C_4H_9Ge(C_6H_{11})_3$ (rendement : 88%). Après recristallisation dans l'éthanol absolu, ce composé présente un point de fusion de 161-162°, supérieur à celui annoncé (13).

Analyse $C_{22}H_{42}Ge$	Calc.% :	C 69,73	H 11,09	Ge 19,15
	Tr.	69,57	11,07	18,99

En tête de distillation, nous mettons en évidence une petite quantité de butanol (1 g).

3- Action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le chlorure de tri-n-butylgermanium

Nous avons obtenu, à partir de 14,0 g de chlorure de tri-n-butylgermanium (0,05 mole), trois fractions :

Fraction 1 : Eb_{28} : 70-71° m = 1,5 g

Fraction 2 : Eb_{25} : 123-124° m = 1,4 g

Fraction 3 : $Eb_{0,1}$: 116-118° m = 12,4 g

Résidu indistillable m = 1 g

La fraction 1 est constituée par du cyclohexanol.

La fraction 2 est du tri-n-butylgermane $(nC_4H_9)_3GeH$ (rendement : 11%) ; ses constantes physiques (Eb_{25} : 123-124° ; n_D^{20} : 1,4510 ; d_4^{20} : 0,9460 ; RM calculé pour $C_{12}H_{28}Ge$: 69,52, trouvé : 69,68) sont en accord avec celles décrites par SATGE (16). Le spectre infrarouge révèle les deux bandes d'absorption caractéristiques des germanes trisubstitués : ν (GeH) à 2003 cm^{-1} (17), δ (GeH) à 724 $\pm$ 3 cm^{-1}.

La fraction 3 correspond au dérivé de tétrasubstitution $(C_4H_9)_3GeC_6H_{11}$ (rendement : 76%) ; ce composé, jamais décrit à notre connaissance, possède les caractéristiques suivantes :

n_D^{20} : 1,4801 d_4^{20} : 0,9780

RM calculé pour $C_{18}H_{38}Ge$: 94,97 ; trouvé : 94,88

Analyse $C_{18}H_{38}Ge$				
	Calc.% :	C 66,11	H 11,63	Ge 22,23
	Tr.	65,90	11,50	21,98

4- Action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le chlorure de triphénylgermanium

16,9 g de chlorure de triphénylgermanium (0,05 mole) ont permis, après réaction, d'isoler par distillation les fractions suivantes :

Fraction 1 :	$Eb_{0,3}$: 35-36°	m = 1,1 g
Fraction 2 :	$Eb_{0,3}$: 159-160°	m = 3,5 g
Fraction 3 :	$Eb_{0,3}$: 205-206°	m = 8,7 g
Résidu indistillable		m = 4,2 g

La fraction 1 est identifiée à du cyclohexanol.

La fraction 2 est du triphénylgermane $(C_6H_5)_3GeH$ (rendement : 23%). Recristallisé dans le méthanol, il présente un point de fusion de 41-42° analogue à celui obtenu par O.H. JOHNSON et D.M. HARRIS (18). Mélangé à du triphénylgermane de référence, on ne constate aucune modification du point de fusion. Le spectre infrarouge du produit en solution dans le chloroforme, présente toutes les bandes d'absorption signalées par R. WEST (19) dans les mêmes conditions.

La fraction 3 est constituée par le dérivé de tétrasubstitution $(C_6H_5)_3GeC_6H_{11}$ (rendement : 45%). Le point de fusion observé après recristallisation (147-148°), est supérieur à ceux mentionnés par la littérature (20,21).

Analyse $C_{24}H_{26}Ge$	Calc.% :	C 74,49	H 6,72	Ge 18,78
	Tr.	74,38	6,65	18,49

Le résidu indistillable, traité par le chloroforme laisse précipiter 2,5 g d'hexaphényldigermane de point de

fusion 339-340° après recristallisation dans ce même solvant (rendement : 16%).

Analyse $C_{36}H_{30}Ge_2$	Calc.% : C 71,15	H 4,94	Ge 23,91
	Tr. 69,95	4,95	23,80

· Action du chlorure de cyclopentylmagnésium sur le chlorure de tricyclopentylgermanium

Cette expérience a été réalisée à partir de 0,032 mole (10 g) de chlorure de tricyclopentylgermanium et de 0,16 mole de chlorure de cyclopentylmagnésium (rapport $\frac{R'MgCl}{R_3GeCl} = 5$) Après élimination du solvant, les produits liquides ont été fractionnés comme suit :

Fraction 1 : Eb_{28} : 43-44° m = 1,5 g

Fraction 2 : $Eb_{0,1}$: 117-118° m = 4,3 g

Résidu non distillé m = 5,2 g

La fraction 1 est du cyclopentanol.

La fraction 2 correspond au tricyclopentylgermane $(C_5H_9)_3GeH$ (rendement : 48%). Il s'agit d'un produit, à notre connaissance, synthétisé pour la première fois ; ses caractéristiques physiques sont les suivantes :

$Eb_{0,4}$: 121-123° ; n_D^{20} : 1,5162 ; d_4^{20} : 1,0954

RM calculé pour $C_{15}H_{28}Ge$: 77,02 ; trouvé : 77,40

Analyse $C_{15}H_{28}Ge$	Calc.% : C 64,15	H 9,88	Ge 25,87
	Tr. 64,17	9,83	25,25

Le spectre infrarouge présente les bandes d'absorption du vibrateur Ge-H : vibration de valence vers 1996 ± 3cm^{-1} vibration de déformation vers 700 ± 3cm^{-1}.

Le résidu, recristallisé dans le mélange hexane-éthanol (1:1), conduit à 4,4 g de tétracyclopentylgermanium $(C_5H_9)_4Ge$, composé non décrit à notre connaissance (rendement : 39%, F : 100-101°) :

Analyse $C_{20}H_{36}Ge$	Calc.%	C 68,85	H 10,33	Ge 20,83
	Tr.	68,54	10,41	21,22

6- Action du chlorure d'isopropylmagnésium sur le chlorure de triisopropylgermanium

11,9 g de chlorure de triisopropylgermanium (0,05 mole) ont conduit à 5 g de triisopropylgermane $(iC_3H_7)_3GeH$ (rendement : 49%). Ce composé possède des constantes physiques (Eb_{28} : 75-76° ; n_D^{20} : 1,4500 ; d_4^{20} : 0,975 ; RM calculé pour $C_9H_{22}Ge$: 55,63, trouvé : 55,84) semblables à celles établies par SATGE (16). Son spectre infrarouge identique au spectre publié par MAZEROLLES (22) permet d'identifier les bandes caractéristiques du vibrateur Ge-H : ν (GeH) vers 1989 cm^{-1} et δ(GeH) vers 710 cm^{-1} (15,17).

Par ailleurs, on récupère 3,6 g de chlorure de triisopropylgermanium n'ayant pas réagi.

7- Action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le chlorure de tricyclohexylgermanium

17,9 g de chlorure de cyclohexylgermanium ont

fourn[illegible],5 g de tricyclohexylgermane $(C_6H_{11})_3GeH$ (rendement 53%). Nous avons précisé les constantes de ce composé dont seul le point de fusion (23) était connu :

$Eb_{0,1}$: 142-144° ; n_D^{25} : 1,5223 ; d_4^{25} : 1,0838

RM calculé pour $C_{18}H_{34}Ge$: 90,91 ; trouvé : 90,82

Analyse $C_{18}H_{34}Ge$		C	H	Ge
	Calc.%	66,96	10,54	22,50
	Tr.	66,27	10,36	22,20

Les fréquences d'absorption caractéristiques du vibrateur Ge-H sont situées respectivement à 1995 $\pm$ 3 cm^{-1} pour la vibration de valence et à 723 $\pm$ 3 cm^{-1} pour la vibration de déformation (liquide en film).

On isole par ailleurs, en tête de distillation, 1,2 g de cyclohexanol et, par cristallisation, 4,4 g de chlorure de tricyclohexylgermanium n'ayant pas réagi.

Conclusions

Nous avons réuni l'ensemble de nos résultats expérimentaux dans le tableau II. Leur analyse permet les remarques suivantes :

- Le triorganogermane ne se forme pas lorsque le dérivé tétrasubstitué est facile à obtenir.

- Quand la tétrasubstitution est malaisée, on isole le triorganogermane en quantités d'autant plus importantes que le dérivé R_3GeR' est moins abondant.

- Si l'on admet que les effets stériques sont prédomi-

nants, il y a possibilité de classer les groupes organiques intervenant en fonction de leur volume ; ainsi trouve-t-on par encombrement croissant la séquence suivante : n-butyle < phényle < cyclopentyle < isopropyle ≃ cyclohexyle.

- Les lignes 2 et 3 du tableau dans lesquelles on échange les groupes R et R' (R = cyclohexyle, R' = n-butyle ; R = n-butyle, R' = cyclohexyle) fournissent des résultats en contradiction avec ceux que l'on pouvait attendre en ne tenant compte que des phénomènes stériques ; nous verrons qu'elles traduisent une différence dans le pouvoir réducteur de l'organomagnésien lié à sa dégradation thermique.

R_3GeCl	R'MgCl	R_3GeR'	R_3GeH
R = nC_4H_9	R' = nC_4H_9	93%	0%
R = C_6H_{11}	R' = nC_4H_9	88%	0%
R = nC_4H_9	R' = C_6H_{11}	76%	11%
R = C_6H_5	R' = C_6H_{11}	45%	23%
R = C_5H_9	R' = C_5H_9	39%	48%
R = iC_3H_7	R' = iC_3H_7	0%	49%
R = C_6H_{11}	R' = C_6H_{11}	0%	53%

Tableau II

Action comparée des organomagnésiens sur les chlorures de triorganogermanium à 160°

III- CAS PARTICULIER DU CHLORURE DE TRIPHENYLGERMANIUM

La présence simultanée, comme nous l'avons établi précédemment, de triphénylgermane (23%) et d'hexaphényldigermane (16%) parmi les produits de réaction du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le chlorure de triphénylgermanium a retenu notre attention.

Afin de préciser dans quelle mesure la formation de ces deux composés pouvait avoir une origine commune, nous avons réalisé, selon le même processus général, deux expériences complémentaires :

- la première en abaissant la température de réaction à 75°.
- la seconde, à 75° également, en remplaçant le chlorure de cyclohexylmagnésium par un organomagnésien moins encombré (chlorure de n-butylmagnésium).

Le tableau III résume l'ensemble de nos observations.

Nous ne décrirons que le butyltriphénylgermanium qui se présente, recristallisé dans le couple benzène-méthanol absolu, sous la forme d'une poudre blanche (F : 85-86°) et dans l'isopropanol sous l'apparence de fines aiguilles groupées en guirlandes (point de fusion identique) :

Analyse $C_{22}H_{24}Ge$	Calc.%	C 73,21	H 6,66	Ge 20,13
	Tr.	73,28	6,66	20,27

Ce composé avait déjà été isolé (24).

L'analyse des résultats figurant sur le tableau

III autorise un certain nombre de remarques :

1°- Le triphénylgermane et l'hexaphényldigermane ne se forment qu'en réaction concurrentielle de la tétrasubstitution ; lorsque celle-ci est facile à obtenir ces composés ne sont pas mis en évidence.

2°- Par abaissement de la température de réaction lors de l'action du chlorure de cyclohexylmagnésium, les proportions de triphénylgermane isolé sont notablement plus basses, tandis que le rendement en hexaphényldigermane demeure pratiquement constant ; on peut donc supposer un processus de formation différent pour ces deux composés, le triphénylgermane ayant une origine analogue à celle des triorganogermanes décrits dans les paragraphes précédents.

R'MgCl	T°C	$(C_6H_5)_3GeR'$	$(C_6H_5)_3GeH$	$(C_6H_5)_6Ge_2$	$(C_6H_5)_3GeCl$
$R' = C_4H_9$	75°	84%	0%	0%	0%
$R' = C_6H_{11}$	75°	29%	8%	15%	28%
$R' = C_6H_{11}$	160°	45%	23%	16%	0%

Tableau III

Action comparée du chlorure de butylmagnésium et du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le chlorure de triphénylgermanium

CHAPITRE II

INTERPRETATION ET MECANISME

Nous allons envisager dans ce chapitre les différentes hypothèses compatibles avec l'ensemble des phénomènes inhabituels décrits ci-dessus, puis grâce à l'apport de nouvelles expériences, nous proposerons un mécanisme permettant de les interpréter.

I- COMPARAISONS AVEC LA SERIE ORGANOSILICIEE

Nous avons rapproché l'ensemble des résultats précédents de ceux obtenus en série siliciée par trois équipes différentes de chercheurs (25,26,27) ; ces travaux relatifs à l'action du bromure de cyclohexylmagnésium sur les $(C_6H_5)_nSiCl_{4-n}$ (n = 1 ou 3) à température élevée mentionnent la présence, parmi les produits de réaction, de composés à liaison Si-H.

Ainsi, N.W. CUSA et F.S. KIPPING (25) observent à partir du phényltrichlorosilane la formation de dicyclohexylphénylsilane en opérant à l'abri de l'oxygène de l'air et à température élevée ; par analogie avec la série carbonée, ils pro-

posent un mécanisme faisant intervenir le passage par un intermédiaire possédant une liaison Si-Mg ; les équations suivantes résument leur interprétation :

$$C_6H_5SiCl_3 + 2\ C_6H_{11}MgBr \longrightarrow (C_6H_{11})_2C_6H_5SiCl + 2\left[MgBrCl\right]$$

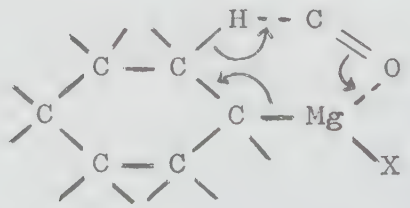
$$(C_6H_{11})_2C_6H_5SiCl + C_6H_{11}MgBr \longrightarrow (C_6H_{11})_2C_6H_5SiMgBr + C_6H_{11}Cl$$

$$(C_6H_{11})_2C_6H_5SiMgBr + H_2O \longrightarrow (C_6H_{11})_2C_6H_5SiH + Mg(OH)Br$$

De leur côté, M.C. HARVEY, W.H. NEBERGALL et J. PEAKE (26), tout en confirmant les observations précédentes, isolent en même temps que le dicyclohexylphénylsilane une certaine quantité de cyclohexène ; ils prennent pour base ce dernier résultat pour infirmer le précédent mécanisme et avancer un processus comparable à celui mis en jeu en série carbonée lorsque sont en présence cétones et magnésiens encombrés :

$$>C{=}O + C_nH_{2n+1}MgX \xrightarrow{H_2O} >C<_{H}^{OH} + \frac{1}{2}\ MgX_2 + \frac{1}{2}\ Mg(OH)_2 + C_nH_{2n}$$

On sait que le mécanisme proposé (28,29) fait intervenir l'hydrogène en β de l'organomagnésien au cours d'un transfert électronique à six centres :

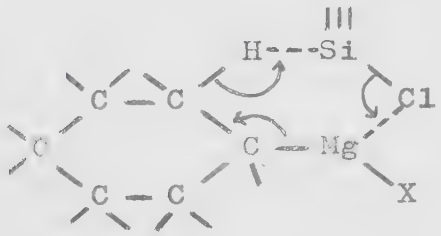


Le schéma de la réaction en série siliciée serait identique :

$$C_6H_5SiCl_3 + 2\ C_6H_{11}MgBr \longrightarrow (C_6H_{11})_2C_6H_5SiCl + 2\ [MgBrCl]$$

$$(C_6H_{11})_2C_6H_5SiCl + C_6H_{11}MgBr \longrightarrow (C_6H_{11})_2C_6H_5SiH + C_6H_{10} + [MgBrCl]$$

avec pour la dernière étape le transfert cyclique :



Enfin, A.G. BROOK et S. WOLFE (27) obtiennent, à partir du triphénylchlorosilane, le triphénylsilane avec un rendement de 44%, par action du bromure de cyclohexylmagnésium à 100° pendant 24 heures. Ces auteurs mettent parallèlement en évidence du cyclohexène dans la proportion de 22%. Malgré ces résultats, ils proposent cependant un mécanisme analogue au précédent.

Une étude critique des travaux rappelés ci-dessus nous a conduit à formuler les remarques suivantes :

1- En aucun cas, les auteurs n'ont défini de manière formelle à quel stade prend naissance la liaison Si-H.

2- La stabilité thermique de l'organomagnésien et par là-même, l'origine possible de la formation de cyclohexène n'est jamais envisagée.

Pourtant un certain nombre de chercheurs ont montré (30 à 36) que la pyrolyse des organomagnésiens produisait

essentiellement le carbure insaturé correspondant au groupe organique du magnésien.

En particulier, WIBERG et BAUER (34,35), dont les résultats ont été confirmés par FREUNDLICH et CLAUDEL (36), étudient de façon détaillée la dégradation thermique des solutions magnésiennes pour lesquelles ils adoptent la représentation de SCHLENK (37).

$$2\ RMgX,\ \text{éther} \rightleftharpoons R_2Mg,\ \text{éther} + MgX_2,\ \text{éther}$$

Ils envisagent successivement la pyrolyse des magnésiens symétriques et dissymétriques. Les équations suivantes résument leurs observations.

$$\text{(a)} \qquad MgR_2 \xrightarrow{175°} MgH_2 + 2\ R(-H)$$

$$\text{(b)} \qquad 2\ RMgX \xrightarrow{175°} MgH_2 + 2\ R(-H) + MgX_2$$

Concurrentiellement à ces deux réactions principales, se développent deux réactions secondaires de faible importance :

$$MgR_2 \xrightarrow{140°} [MgR] + R(+H)$$

$$RMgX \longrightarrow R(-H) + R(+H) + MgX_2 + Mg$$

Nous avons tenté d'interpréter, à la lueur des résultats rappelés ci-dessus et des critiques qu'ils suscitent, nos propres résultats expérimentaux en série des composés organiques du germanium.

Nous avons pensé que pour nous mettre à l'abri

des remarques précédentes, il fallait :

1- Montrer avec soin à quel niveau se situe la formation de la liaison Ge-H.

2- Etudier la stabilité de l'organomagnésien dans nos conditions expérimentales.

3- Rechercher s'il existe une corrélation entre les quantités de germane et de carbure non saturé formés.

C'est dans cet ordre que nous allons envisager les différents points de notre étude.

II- ETUDE DU STADE DE FORMATION DE LA LIAISON Ge-H

A- Exposé de la méthode

Pour réaliser ce travail, nous avons fait appel à la spectrographie infrarouge ; en effet, les trialcoylgermanes R_3GeH présentent les bandes d'absorption caractéristiques du vibrateur Ge-H : ν (GeH) vers 2000 cm^{-1}, δ (GeH) vers 710 cm^{-1} ; la vibration de valence ν (GeH) donne lieu à une bande d'absorption fine et très intense qui peut être repérée avec une grande précision même dans des conditions de faible dilution.

Afin de détecter de façon permanente l'éventuelle formation de triorganogermane R_3GeH, nous avons réalisé un appareillage permettant d'obtenir en continu le spectre infrarouge du milieu réactionnel ; de plus, ce dispositif a permis d'envisager les conséquences de l'hydrolyse du milieu et de déterminer l'influence de celle-ci sur l'apparition de la liaison Ge-H;

il suffit pour cela de comparer les spectres infrarouges obtenus en cours de réaction et après hydrolyse.

B- Appareillage

Le ballon réactionnel, équipé d'une ampoule à brome, d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'un puits thermométrique est efficacement protégé de l'humidité de l'air et maintenu sous atmosphère d'hélium.

Un des cols du ballon est muni d'un ajutage en verre relié à une cellule infrarouge à épaisseur variable (schéma figure I) ; la cellule est par ailleurs équipée d'un corps de seringue relié par une tubulure de verre à un système de Deville rempli d'heptane anhydre.

On peut ainsi provoquer une dépression avec aspiration du milieu réactionnel vers la cellule sans effort mécanique important sur ses faces fragiles en chlorure de sodium ; après enregistrement du spectre infrarouge, l'opération inverse permet de restituer cet échantillon au ballon de réaction, et par conséquent, la composition du milieu réactionnel ne subit pas de modification.

C- Conditions expérimentales

Nous avons repris l'expérience relative à l'action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le chlorure de tricyclohexylgermanium, en prenant un soin tout particulier pour que les produits soient maintenus à l'abri de l'humidité atmosphérique ; ces composés furent choisis parce qu'ils produisaient les effets les plus nets.

La manipulation a été conduite de manière analogue à celle décrite dans le chapitre I.

Après élimination des fractions légères et chauffage isotherme, le milieu réactionnel se présente sous l'aspect d'une matière pâteuse qui durcit par refroidissement. Dans de telles conditions, un spectre infrarouge est irréalisable ; nous avons éliminé cette difficulté en diluant cette masse pâteuse au moyen d'un mélange de 200 cm^3 d'heptane séché sur sodium et du chlorure de cyclohexylmagnésium (0,125 mole) débarassé de l'éther éthylique ayant servi à son élaboration et destiné à prévenir toute trace d'humidité. Cette addition de magnésien ne modifie pas le cours de la réaction puisque déjà nous opérions en très gros excès de ce réactif.

Notre choix s'est porté sur l'heptane pour trois raisons majeures :

1- Il ne possède pas de bande d'absorption dans la région de la vibration de valence ν (GeH) du tricyclohexylgermane (1995 cm^{-1}).

2- C'est un excellent solvant du germane.

3- Il permet la décantation des sels de magnésium et ainsi l'étude infrarouge d'une solution transparente.

Nous avons bien sûr vérifié que les produits de réaction issus de cette expérience étaient en étroite concordance, tant par leur nature que par leurs proportions, avec les résultats de la manipulation décrite lors de la mise en évidence du phénomène.

D- Résultats

Les résultats sont rassemblés dans la figure II.

L'examen du spectre infrarouge révèle la présence de la bande d'absorption ν (GeH) correspondant au tricyclohexylgermane avant toute hydrolyse. Ainsi, la formation du germane observé n'est-elle en aucun cas liée à l'action de l'eau sur les produits de réaction. Il faut donc rejeter l'intervention d'un composé possédant une liaison Ge-Mg dont l'hydrolyse serait à l'origine du triorganogermane.

On peut penser, dans ces conditions, judicieux de faire appel à un mécanisme mettant en jeu, à température élevée, le caractère réducteur de l'organomagnésien mixte.

Un tel processus doit engendrer, corrélativement à la création d'une liaison Ge-H, la formation du carbure insaturé correspondant au groupe organique du magnésien selon l'équation de réaction suivante :

$$R_3GeCl + R'MgX \longrightarrow R_3GeH + R'(-H) + [MgXCl]$$

Afin de préciser dans quelle mesure il est possible d'établir cette corrélation, il nous faut envisager l'étude de la stabilité thermique de l'organomagnésien dans nos conditions expérimentales.

III- ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DU CHLORURE DE CYCLOHEXYLMAGNESIUM

Nous allons tout d'abord décrire le mode opératoire utilisé pour mener à bien la réalisation de notre étude ; les résultats seront présentés ensuite sous la forme d'un tableau.

Figure I

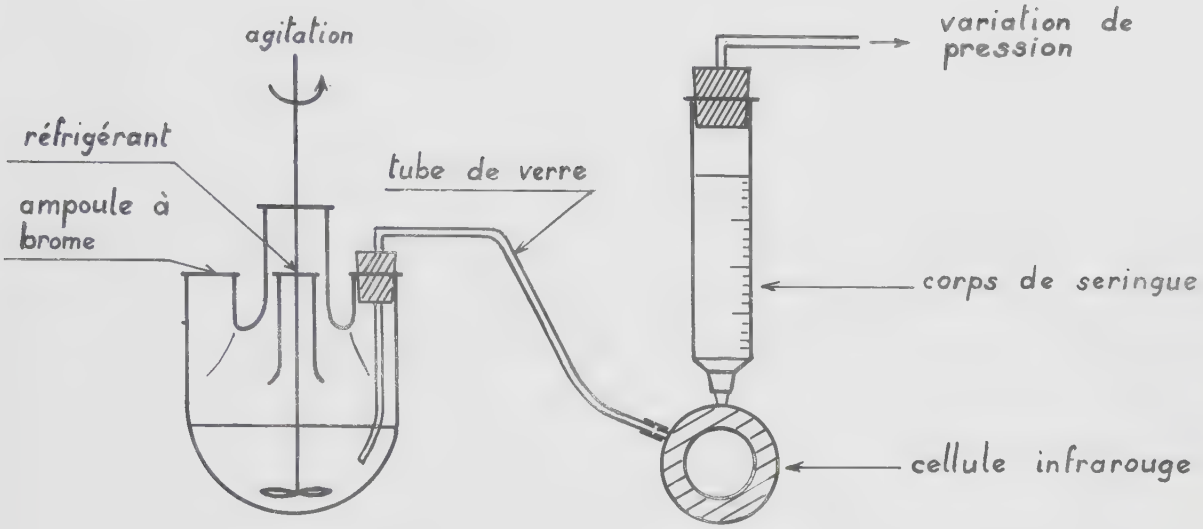
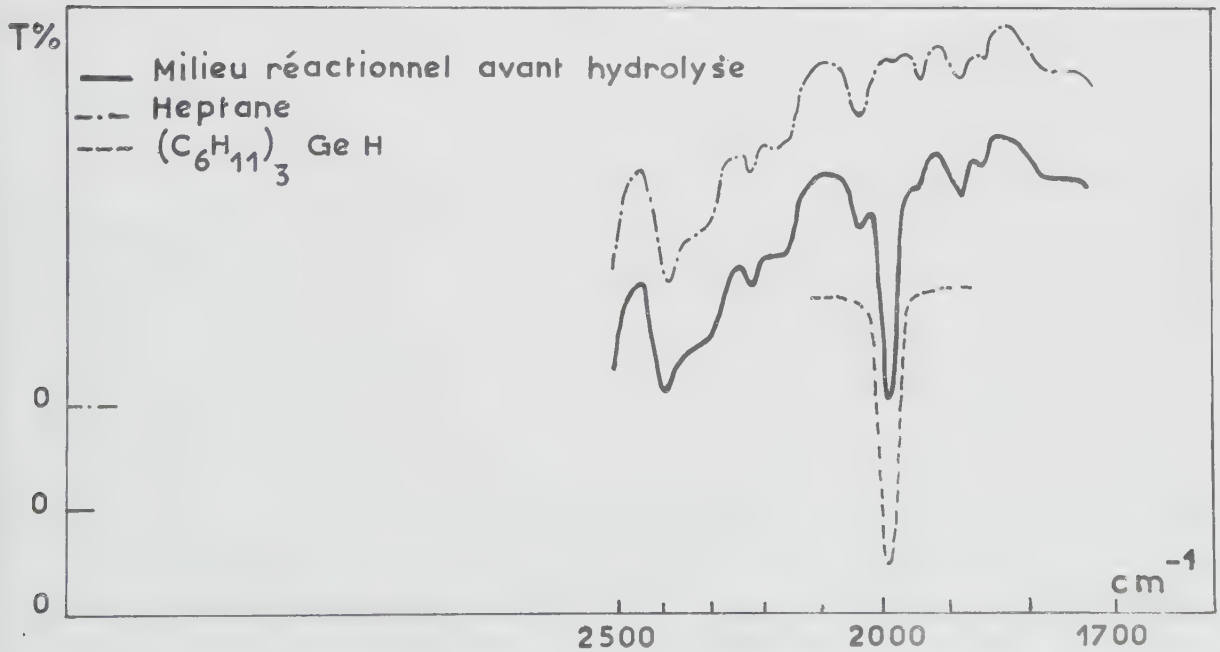


Schéma de principe de l'appareillage utilisé

Figure II



Etude par spectrographie infrarouge de la formation de la liaison Ge-H à partir des R_3 Ge Cl

1- Mode opératoire

Nous avons réalisé quatre expériences identiques dans les conditions de température différentes (80°, 120°, 140°, 160°).

On verse 0,25 mole d'une solution éthérée de $C_6H_{11}MgCl$ dans un ballon de Grignard de 125 cm^3 muni d'un dispositif de concentration (réfrigérant + ballon récepteur) l'ensemble protégé de l'humidité et sous atmosphère d'hélium. La solution magnésienne est chauffée en agitant le milieu réactionnel pour favoriser la distillation des fractions légères. Lorsque la température choisie est atteinte (durée 2 heures) on maintient l'ensemble isotherme pendant 1 heure.

Le milieu réactionnel, de consistance pâteuse par refroidissement, est traité par 100 cm^3 d'éther éthylique, puis hydrolysé par une solution aqueuse d'HCl à 10%. La phase éthérée, récupérée et séchée, est jointe au distillat provenant de l'élimination des fractions légères pendant la période de chauffage.

L'ensemble est distillé à l'aide d'une colonne à bande tournante Haage afin de réaliser une séparation soigneuse éther-mélange cyclohexane cyclohexène ; ce dernier une fois pesé est dosé par chromatographie en phase gazeuse (colonnes carbowax 10% sur chromosorb, température 58°, pression 15 psig).

En prenant pour référence les quantités de carbure insaturé recueillies, il est possible de dresser le bilan de la décomposition thermique du chlorure de cyclohexylmagnésium pour chacune des températures envisagées ; nous avons montré en effet qu'au terme ultime de dégradation (organomagnésien

maintenu à 200° pendant 5 heures) on n'obtenait presque exclusivement que du cyclohexène (95% de cyclohexène, 5% de cyclohexane).

Le carbure insaturé mis en évidence dans toutes les expériences semble trouver essentiellement son origine dans l'hydrolyse de l'organomagnésien.

B- Résultats de la décomposition thermique du chlorure de cyclohexylmagnésium

Les données expérimentales sont rassemblées dans le tableau IV et traduites sur la courbe de la figure III.

Ces résultats soulignent le fait que la stabilité thermique des organomagnésiens peut être mise en cause dès que la température de réaction dépasse 100°C. On conçoit donc l'impossibilité de préciser le mécanisme de la réaction par la simple mise en évidence, parallèlement au triorganogermane, de la présence d'un carbure insaturé, puisque ce dernier peut trouver son origine dans la dissociation thermique de l'organomagnésien.

Par ailleurs, une étude analogue réalisée au laboratoire en série des composés organiques du silicium (action des organomagnésiens à haute température sur les R_nSiCl_{4-n} avec obtention de R_nSiH_{4-n} n = 1,2,3) et dont les résultats confirment pleinement nos observations, a montré qu'il n'était pas possible d'établir une corrélation entre les quantités de carbure insaturé formées et celles de triorganosilanes isolées (38). Les proportions d'oléfines restent constantes, et du même ordre de grandeur que celles que nous mettons en évidence, pour le magnésien seul et pour le mélange chlorosilane-magnésien.

Température	C_6H_{12} + C_6H_{10}	C_6H_{12}	C_6H_{10}	* Taux de décomposition
80°	19,5 g	19,2 g	0,3 g	1,5%
120°	19,5 g	18,9 g	0,6 g	3%
140°	15,7 g	13,7 g	2 g	13%
160°	18,7 g	9,4 g	9,3 g	50%

Tableau IV

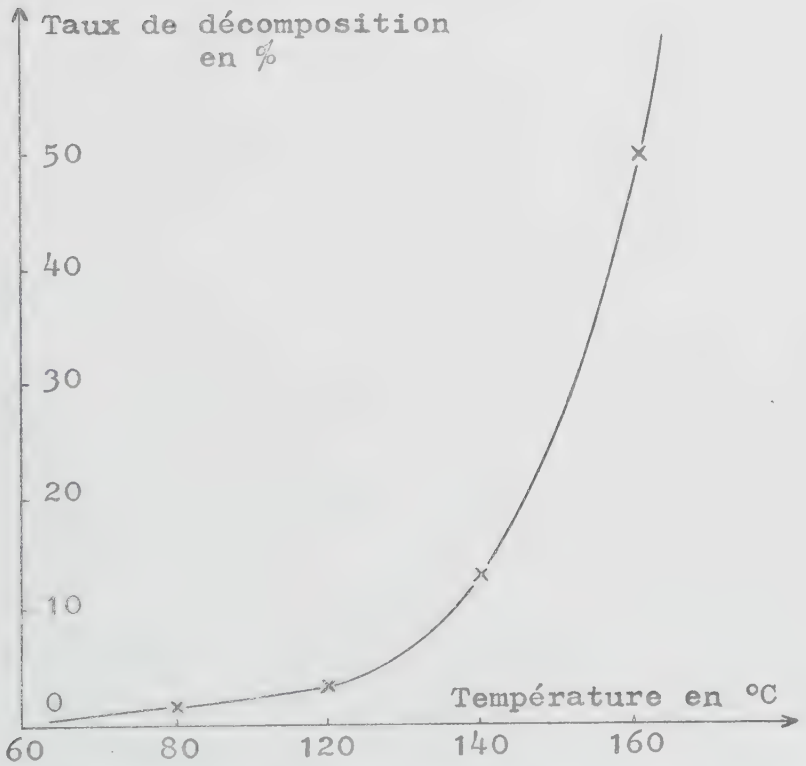


Figure III

Décomposition thermique du chlorure de cyclohexylmagnésium

* Le taux de décomposition thermique est défini comme le rapport entre le poids de cyclohexène recueilli et le poids du mélange cyclohexène-cyclohexane récupéré.

Cette absence de corrélation infirme la possibilité de l'intervention d'un mécanisme mettant en jeu l'hydrogène en [illegible] du magnésium dans un transfert électronique à six centres, du type de celui proposé par HARVEY et ses collaborateurs (26), qui entraîne un parallélisme rigoureux entre la quantité de carbure insaturé et le nombre de liaisons métal-halogène réduites.

Ces conclusions vont nous permettre dans le paragraphe suivant de proposer un mécanisme de formation pour les triorganogermanes.

IV- MECANISME DE FORMATION DES TRIORGANOGERMANES

A- Rappel des résultats

L'ensemble des résultats expérimentaux est résumé ci-dessous :

1- Lorsque l'on met à réagir à 160°, un organomagnésien R'MgX et un chlorure de triorganogermanium R_3GeCl, on obtient le triorganogermane correspondant R_3GeH si le dérivé tétrasubstitué R_3GeR' se forme difficilement.

2- La présence du triorganogermane est antérieure à l'hydrolyse du milieu réactionnel, ce qui exclut pour sa formation le passage par un composé transitoire comportant une liaison Ge-Mg.

3- On observe parmi les produits de réaction les carbures saturé et insaturé correspondant au groupe organique du magnésien carboné sans qu'il soit possible d'établir une corré-

lation entre les quantités d'oléfine et de triorganogermane formées.

4- A la température de réaction, le magnésien subit une dissociation thermique génératrice de carbure insaturé.

B- Interprétation des résultats

Ces données vont maintenant nous permettre de définir le processus de formation des triorganogermanes :

1- En début d'expérience lorsque, à température ordinaire, les réactifs sont mis en présence, si le dérivé de tétrasubstitution est d'obtention facile, il se forme spontanément à l'exclusion de tout autre composé.

Exemple : $(nC_4H_9)_3GeCl + nC_4H_9MgCl \longrightarrow (nC_4H_9)_4Ge + MgCl_2$

Expérimentalement, on note que le mélange des réactifs est exothermique, il doit être effectué à un rythme modéré, ce qui semble correspondre à une réaction facile.

2- Si pour des raisons d'encombrement stérique, la tétrasubstitution est entravée, la réaction ne démarre pas à température ordinaire mais seulement après chauffage ; il se développe alors, en fonction de l'importance du facteur stérique et de l'aptitude de l'organomagnésien à se dégrader thermiquement, une réaction concurrentielle de la tétrasubstitution entraînant la formation de triorganogermane.

Exemples :

(I) $(C_6H_{11})_3GeCl + nC_4H_9MgCl \xrightarrow{88\%} nC_4H_9Ge(C_6H_{11})_3 + MgCl_2$

$$(II)\quad (nC_4H_9)_3GeCl + C_6H_{11}MgCl \xrightarrow{76\%} (nC_4H_9)_3GeC_6H_{11} + MgCl_2$$
$$\xrightarrow{11\%} (nC_4H_9)_3GeH + C_6H_{10} + MgCl_2$$

$$(III)\quad (C_5H_9)_3GeCl + C_5H_9MgCl \xrightarrow{39\%} (C_5H_9)_4Ge + MgCl_2$$
$$\xrightarrow{48\%} (C_5H_9)_3GeH + C_5H_8 + MgCl_2$$

La comparaison des exemples (I) et (II) souligne l'influence de la stabilité thermique de l'organomagnésien ; la réaction (I) stériquement défavorisée en comparaison de (II) mène pourtant uniquement à la tétrasubstitution ; la réaction (II) par contre, pour laquelle la gène stérique est moins accusée conduit pour une part au dérivé tétrasubstitué, pour une autre au triorganogermane.

Une telle différence de comportement doit être reliée à la plus grande stabilité thermique du chlorure de n-butylmagnésium par rapport à celle du chlorure de cyclohexylmagnésium, qui est plus facilement dégradé à la température d'expérimentation.

Ces résultats trouvent effectivement une confirmation expérimentale dans l'étude comparée de la dégradation des deux organomagnésiens à 160°. Nous avons vu que le chlorure de cyclohexylmagnésium était, dans ces conditions, décomposé à 50%. Une expérience analogue, réalisée à partir du chlorure de n-butylmagnésium, ne fournit qu'un taux de décomposition de 3%.

La comparaison des exemples (II) et (III) traduit l'importance du facteur stérique dans le développement de la réaction concurrentielle de la tétrasubstitution, à stabilité thermique des deux organomagnésiens comparable.

3- Enfin, lorsque l'encombrement stérique rend impossible la tétrasubstitution, seule la réduction de la liaison Ge-Cl en Ge-H intervient de manière univoque.

Exemple :

$$(iC_3H_7)_3GeCl + iC_3H_7MgCl \longrightarrow (iC_3H_7)_3GeH + C_6H_{10} + MgCl_2$$

C- Mécanisme de formation des triorganogermanes

L'ensemble des résultats expérimentaux et des conclusions qui en découlent permettent de penser que le mécanisme de la réaction de formation du triorganogermane pourrait être convenablement représenté par le schéma réactionnel suivant :

Dans une première étape, l'organomagnésien subit une dissociation thermique :

$$2\ RMgX \longrightarrow 2\ R(-H) + MgH_2 + MgX_2$$

Puis, l'hydrure de magnésium réduit le chlorure de triorganogermanium :

$$2\ R_3GeCl + MgH_2 \longrightarrow 2\ R_3GeH + MgX_2$$

Un tel processus trouve sa confirmation dans l'expérience suivante :

Dans un appareillage identique à celui précédemment décrit, on porte à 200° 0,16 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium en solution éthérée. Le milieu réactionnel prend une consistance pâteuse tandis que distillent les fractions légères. On maintient la température isotherme pendant 5 heures,

puis on laisse revenir à 25°. Il subsiste alors dans le ballon de réaction une masse grisâtre et dure dont l'hydrolyse réalisée sur une partie aliquote libère une importante quantité d'hydrogène.

Les fractions légères éliminées pendant le chauffage du milieu réactionnel renferment 12,4 g d'un mélange constitué de 95% de cyclohexène et de 5% de cyclohexane, ce qui permet de constater une décomposition pratiquement totale du chlorure de cyclohexylmagnésium. (Taux de décomposition : 95%).

Sur les résidus solides provenant de la dégradation du magnésien, on verse 12 g (0,034 mole) de chlorure de tricyclohexylgermanium dissout dans 50 cm^3 d'éther anhydre. On porte alors lentement (deux heures) le mélange à 170-180°, température que l'on maintient pendant deux heures. La réaction achevée, on laisse refroidir le milieu réactionnel puis on hydrolyse par une solution aqueuse d'acide sulfurique à 10%. On achève alors la manipulation de manière habituelle.

On recueille en fin d'opération 6,6 g de tricyclohexylgermane (rendement 61%) et 3,4 g de chlorure de tricyclohexylgermanium (rendement 28%) n'ayant pas réagi.

Ainsi les résidus de décomposition thermique d'un organomagnésien sont susceptibles de réduire la liaison Ge-Cl en liaison Ge-H. Une telle constatation est évidemment en faveur de l'intervention de l'hydrure de magnésium comme intermédiaire de réaction dans la formation de triorganogermane par action à température élevée d'organomagnésiens sur les chlorures de triorganogermanium.

V- MECANISME DE FORMATION DE L'HEXAPHENYLDIGERMANE

A- Rappel des résultats

Nous avons montré dans le chapitre I que l'action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le chlorure de triphénylgermanium produit un mélange de cyclohexyltriphénylgermanium, de triphénylgermane et d'hexaphényldigermane :

$$(C_6H_5)_3GeCl + C_6H_{11}MgCl \longrightarrow (C_6H_5)_3GeC_6H_{11} + (C_6H_5)_3GeH + (C_6H_5)_6Ge_2$$

Nous avons vu d'autre part que si l'on abaissait la température de réaction, la quantité de germane décroissait tandis que restaient constantes les proportions d'hexaphényldigermane.

Enfin, nous avons souligné que la formation de ces deux composés n'intervenait qu'en réaction concurrentielle de la tétrasubstitution ; en effet, on ne les observe plus lorsque le dérivé tétrasubstitué est d'accès facile.

B- Mécanisme de formation de l'hexaphényldigermane

Si l'origine du triphénylgermane peut être interprétée par un mécanisme analogue à celui décrit dans le paragraphe précédent, la présence d'hexaphényldigermane ne peut relever du même processus.

Nous avons en effet vérifié que dans les mêmes conditions expérimentales, le triphénylgermane seul ou en pré-

sence de chlorure de triphénylgermanium n'était pas susceptible de donner naissance à l'hexaphényldigermane par réaction de duplication avec élimination soit d'hydrogène soit de gaz chlorhydrique.

Par ailleurs, nous avons infirmé expérimentalement l'hypothèse d'une réaction de couplage du chlorure de triphénylgermanium en présence de magnésium (dans le milieu réactionnel, ce magnésium proviendrait soit de la dégradation thermique de l'organomagnésien, soit de la préparation de la solution magnésienne pourtant préalablement filtrée).

Ces diverses expériences nous incitent à proposer un mécanisme de formation de l'hexaphényldigermane faisant intervenir le passage par un composé transitoire comportant une liaison Ge-Mg obtenue par échange fonctionnel entre le magnésien carboné et le chlorure de triphénylgermanium.

Le schéma réactionnel serait alors le suivant :

$$(C_6H_5)_3GeCl + C_6H_{11}MgCl \longrightarrow (C_6H_5)_3GeMgCl + C_6H_{11}Cl$$

$$(C_6H_5)_3GeMgCl + (C_6H_5)_3GeCl \longrightarrow (C_6H_5)_6Ge_2 + MgCl_2$$

DEUXIEME PARTIE

MISE EN EVIDENCE DE LA LIAISON Ge-Mg PAR ACTION DE CERTAINS ORGANOMAGNESIENS SUR LE TETRACHLORURE DE GERMANIUM

CHAPITRE I

MISE EN EVIDENCE DE LA FORMATION DE TRIORGANOGERMANES PAR ACTION DE CERTAINS ORGANOMAGNESIENS SUR LE TETRACHLORURE DE GERMANIUM

I- RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Un certain nombre de recherches ont été développées dans le but de synthétiser des composés organométalliques comportant la liaison Métal-Magnésium (M-Mg), en particulier pour M = Si, Ge et Sn.

De telles études se sont avérées jusqu'ici assez peu fructueuses ; les travaux relevés dans la littérature scientifique envisagent pour la plupart la liaison M-Mg comme état transitoire dans l'interprétation de quelques résultats anormaux ; très peu cependant, mettent en évidence ces intermédiaires d'une façon non ambigüe.

En série organosilicique, SELIN et WEST (39) décrivent la formation d'hexaphényldisilane par action du bromure de cyclohexylmagnésium sur le triphénylchlorosilane. Ils interprètent ce résultat par le processus suivant :

$$(C_6H_5)_3SiCl + C_6H_{11}MgBr \longrightarrow (C_6H_5)_3SiMgBr + C_6H_{10} + HCl$$

$$(C_6H_5)_3SiMgBr + (C_6H_5)_3SiCl \longrightarrow (C_6H_5)_6Si_2 + \frac{1}{2} MgBr_2 + \frac{1}{2} MgCl_2$$

$$C_6H_{11}MgBr + HCl \longrightarrow C_6H_{12} + \frac{1}{2} MgBr_2 + \frac{1}{2} MgCl_2$$

En série des composés organiques du germanium, quelques mémoires ont été consacrés à des essais d'obtention de liaison Ge-Mg. En 1956 GILMAN et GEROW (40) tentent vainement de synthétiser le bromure de triphénylgermylmagnésium $(C_6H_5)_3GeMgBr$ par action d'un organomagnésien sur le triphénylgermane. En 1957, SEYFERTH (41) isole simultanément le tétravinylgermanium et l'hexavinyldigermane en faisant réagir le bromure de vinylmagnésium et le tétrachlorure de germanium. Il interprète la formation de l'hexavinyldigermane par le mécanisme réactionnel suivant :

$$GeCl_4 + 2\ CH_2{=}CHMgBr \longrightarrow GeCl_2 + CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + MgCl_2 + MgBr_2$$

$$GeCl_2 + 2\ CH_2{=}CHMgBr \longrightarrow (CH_2{=}CH)_2Ge + MgCl_2 + MgBr_2$$

$$(CH_2{=}CH)_2Ge + CH_2{=}CHMgBr \longrightarrow (CH_2{=}CH)_3GeMgBr$$

$$(CH_2{=}CH)_3GeMgBr + (CH_2{=}CH)_3GeCl \longrightarrow (CH_2{=}CH)_3GeGe(CH{=}CH_2)_3 + \frac{1}{2} MgCl_2 + \frac{1}{2} MgBr_2$$

Il signale par ailleurs les échecs rencontrés pour synthétiser par voie directe le chlorure de triméthylgermylmagnésium $(CH_3)_3GeMgCl$ à partir du chlorure de triméthylgermanium et de magnésium dans l'éther éthylique ou dans l'oxyde de butyle.

MAZEROLLES (42) en 1959 note la présence de triisopropylgermane lors de l'action à température élevée du tétrachlorure de germanium sur le bromure d'isopropylmagnésium. Il attribue le déroulement anormal de la réaction à un phénomène d'encombrement stérique. RIJKENS (43) émet à ce propos l'hypothèse de la formation transitoire d'un composé du type : $(iso\text{-}C_3H_7)_3GeMgX$ conduisant, par hydrolyse, au germane isolé.

GILMAN et ZUECH (44) montrent en 1961 l'aptitude de certains réactifs de Grignard à métaller le triphénylgermane ; ainsi dans le cas particulier des halogénures d'allylmagnésium, l'action de l'anhydride carbonique sur le milieu réactionnel conduit à l'acide triphénylgermylcarboxylique tandis que le tétrahydrofurane, solvant de la réaction, est scindé pour former l'hydroxy-4-butyltriphénylgermanium.

La présence de ces deux composés est interprétée par l'intermédiaire d'un halogénure de triphénylgermylmagnésium, selon :

$$(C_6H_5)_3GeH + CH_2{=}CH\text{-}CH_2MgX \longrightarrow (C_6H_5)_3GeMgX + CH_2{=}CH\text{-}CH_3$$

$$(C_6H_5)_3GeMgX + CO_2 \xrightarrow{(H_2O)} (C_6H_5)_3GeCOOH$$

$$(C_6H_5)_3GeMgX + \underset{\text{tétrahydrofurane}}{CH_2\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_2\text{-}O} \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_3Ge(CH_2)_4OH$$

GLOCKLING et HOOTON (45) en 1962 étudient la réactivité de plusieurs organomagnésiens à groupes aromatiques sur le tétrachlorure de germanium. Ils apportent des preuves à l'appui de l'existence de dérivés du type Ar_3GeMgX et montrent, entre autre, l'influence sur le cours des réactions de la présence de magnésium au sein du milieu réactionnel.

L'ensemble de leurs observations est traduite par la série de réactions ci-dessous :

$$GeX_4 + 3\ ArMgX \longrightarrow Ar_3GeX + 3\ MgX_2$$

$$Ar_3GeX + ArMgX \longrightarrow Ar_4Ge + MgX_2$$

$$Ar_3GeX + Mg \longrightarrow Ar_3GeMgX$$

$$Ar_3GeX + ArMgX \longrightarrow Ar_3GeMgX + ArX$$

$$Ar_3GeMgX + Ar_3GeX \longrightarrow Ar_6Ge_2 + MgX_2$$

$$Ar_3GeMgX + H_2O \longrightarrow Ar_3GeH + \frac{1}{2}\ MgX_2 + \frac{1}{2}\ Mg(OH)_2$$

En série organostannique, KRAUSE et POHLAND (46) isolent en 1924, par réaction du chlorure de cyclohexylmagnésium sur $SnCl_4$, le tétracyclohexylétain et l'hexacyclohexyldiétain. Ils admettent pour justifier la présence de ce dernier composé la formation intermédiaire de l'hydrure de tricyclohexylétain évoluant suivant :

$$2\ (C_6H_{11})_3SnH \longrightarrow (C_6H_{11})_3SnSn(C_6H_{11})_3$$

Cette interprétation est infirmée par VALADE et POMMIER (47) qui montrent que l'hexacyclohexyldiétain trouve son origine dans une décomposition thermique du tétracyclohexylétain :

$$2\ (C_6H_{11})_4Sn \xrightarrow{t°} C_6H_{10} + C_6H_{12} + (C_6H_{11})_3SnSn(C_6H_{11})_3$$

TAMBORSKI et SOLOSKI (48) réussissent en 1961 la première synthèse directe d'un composé à liaison Sn-Sn conduisant

sant ap[illegible] hydrolyse à l'hydrure d'étain correspondant avec un très bon rendement ; le mécanisme avancé est :

$$2\ (C_6H_5)_3SnCl + Mg \xrightarrow{THF} (C_6H_5)_3SnSn(C_6H_5)_3 + MgCl_2$$

$$(C_6H_5)_3SnSn(C_6H_5)_3 + Mg \xrightarrow{THF} \left[(C_6H_5)_3Sn\right]_2Mg$$

II- MISE EN EVIDENCE DE LA FORMATION DE TRIORGANOGERMANES PAR ACTION DE CERTAINS ORGANOMAGNESIENS SUR LE TETRACHLORURE DE GERMANIUM

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, l'action des réactifs organométalliques constitue un procédé de choix pour aborder la chimie des composés organiques du germanium, la synthèse directe n'étant encore qu'un moyen d'accès secondaire.

Parmi les composés organométalliques, les organomagnésiens présentent une grande souplesse d'utilisation ; avec d'excellents rendements, ils permettent de manière aisée d'accéder pratiquement à tous les dérivés R_nGeCl_{4-n} $(n \neq 0)$ soit de manière directe, soit par l'intermédiaire des réactions de redistribution. Il est en particulier très facile d'obtenir les dérivés tétrasubstitués R_4Ge à condition d'utiliser un fort excès d'organomagnésien par rapport aux quantités stoechiométriques :

$$GeCl_4 + 4\ RMgX \longrightarrow R_4Ge + 4\ MgXCl$$

Pourtant, un certain nombre d'échecs ont été signalés, correspondants à des groupes organiques encombrants ;

ainsi en aucun cas on n'a pu obtenir par cette voie les dérivés tétrasubstitués suivants : tétraisopropylgermanium (49), tétracyclohexylgermanium (50), tétra-1-naphtylgermanium (50).

Lorsque, pour notre part, nous avons fait agir certains de ces organomagnésiens RMgX (R = cyclohexyle, isopropyle, cyclopentyle) sur le tétrachlorure de germanium, nous avons observé, à côté du dérivé de trisubstitution attendu, la formation inhabituelle de quantités importantes de triorganogermane ; conjointement, nous isolons un mélange des carbures saturé et insaturé correspondants au radical de l'organomagnésien. Cette réaction anormale a retenu notre attention (51, 52, 53).

Nous allons tout d'abord décrire les expériences nous ayant permis de mettre en évidence ce phénomène, puis nous préciserons les conditions expérimentales susceptibles d'en favoriser le cours.

A- Mise en évidence du phénomène

Nous avons réalisé trois expériences à partir d'organomagnésiens différents, mais dont le groupe organique présente la particularité de posséder un volume stérique important.

1- Tricyclohexylgermane

Dans un ballon de Grignard à quatre tubulures, équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant, d'un puits thermométrique et d'une ampoule à brome, l'ensemble étant maintenu, sous atmosphère d'hélium, à l'abri de l'humidité, on verse 0,49 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium en solution é-

thérée, préparée sous hélium selon la méthode habituelle et préalablement filtrée. L'ensemble est refroidi aux environs de 4°C par un bain eau-glace. On ajoute alors lentement 15 g (0,07 mole) de tétrachlorure de germanium dilué dans 50 cm^3 d'éther anhydre. Il se produit une vive réaction.

L'addition achevée, on laisse le milieu réactionnel revenir à température ordinaire et l'on hydrolyse par environ 50 cm^3 d'eau glacée. Les précipités formés sont alors filtrés, lavés à l'éther, puis dissous dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 10%. L'ensemble est extrait à l'éther. Les différentes phases éthérées sont réunies, lavées, puis séchées sur sulfate de sodium. On chasse l'éther et un fractionnement du mélange résiduel permet de recueillir successivement :

Fraction 1 : Eb_{760} : 79-81°C m = 8,9 g

Fraction 2 : Eb_{26} : 48°C m = 2,4 g

Produits de queue volontairement non distillés m = 17,9 g

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse de la fraction 1 (colonnes carbowax 10% sur chromosorb ; température : 56° ; gaz vecteur hélium) indique qu'il s'agit d'un mélange constitué de 6% de cyclohexène et de 94% de cyclohexane.

La fraction 2 est du chlorure de cyclohexyle provenant de la préparation de l'organomagnésien.

Les produits de queue, traités par le minimum de butanol froid, laissent précipiter 9,9 g de cristaux blancs (F : 100-101°C) identifiés au chlorure de tricyclohexylgermanium $(C_6H_{11})_3GeCl$ (rendement par rapport à $GeCl_4$: 40%).

Le filtrat distillé permet d'isoler, à côté du

butanol une nouvelle fraction ($Eb_{0,3}$: 141-143°C, m = 6,5 g) correspondant au tricyclohexylgermane $(C_6H_{11})_3GeH$ (rendement par rapport à $GeCl_4$: 29%). Ce composé présente en spectrographie infrarouge deux bandes intenses vers 1995 et 723 cm^{-1} attribuées respectivement à ν (GeH) et δ (GeH) ; ses autres caractéristiques sont identiques à celles décrites lors du chapitre premier (n_D^{25} : 1,5224 ; d_4^{25} : 1,0836 etc...).

2- Triisopropylgermane

L'expérience est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. Pendant la durée de la condensation, on observe le dégagement d'un mélange gazeux constitué de propane et de propène ; après élimination du solvant, on met en évidence en tête de distillation (Eb_{42} : 88-89°) 3,6 g de triisopropylgermane $(iC_3H_7)_3GeH$:

n_D^{20} : 1,4500 d_4^{20} : 0,975

RM calculé pour $C_9H_{22}Ge$: 55,63 ; trouvé : 55,84

Rendement par rapport à $GeCl_4$: 25%.

Le spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques du vibrateur Ge-H : ν (GeH) vers les 1989 cm^{-1}, δ (GeH) vers les 710 cm^{-1}.

En poursuivant le fractionnement, on isole successivement :

Eb_{28} : 110-111° $(iC_3H_7)_3GeCl$ m = 5,1 g

$Eb_{0,8}$: 120-128° $\left[(iC_3H_7)_3Ge\right]_2O$ m = 3,1 g

$Eb_{0,8}$: 135-137° $\left[(iC_3H_7)_2GeO\right]_3$ m = 2,8 g

Résidus indistillables m = 1,3 g

3- Tricyclopentylgermane

On fait réagir dans des conditions analogues à celles décrites précédemment 36 g (0,17 mole) de tétrachlorure de germanium en solution dans 100 cm^3 d'éther anhydre sur une solution éthérée de 1,2 mole de chlorure de cyclopentylmagnésium.

Après hydrolyse et extraction, on isole par distillation une fraction légère constituée du mélange éther-cyclopentane-cyclopentène et successivement deux autres fractions :

1- $Eb_{0,4}$: 121-122° m = 16,6 g

Le produit obtenu est identifié au tricyclopentylgermane $(C_5H_9)_3GeH$ que nous avons déjà décrit (n_D^{20} : 1,5162 ; d_4^{20} : 1,0954)

Rendement par rapport à $GeCl_4$: 35%.

Bandes d'absorption infrarouges ν (GeH) vers les 1996 cm^{-1} et δ (GeH) vers les 700 cm^{-1}.

2- $Eb_{0,1}$: 142-143° m = 23,2 g

Cette fraction est du chlorure de tricyclopentylgermanium $(C_5H_9)_3GeCl$ (composé qui n'avait encore jamais été synthétisé) :

Rendement par rapport à $GeCl_4$: 43%

n_D^{20} : 1,5299 d_4^{20} : 1,1965

RM calculé pour $C_{15}H_{27}Cl$: 81,38 trouvé : 81,33

Analyse $C_{15}H_{27}GeCl$	Calc%	C	57,12	H	8,57	Ge	23,04	Cl 11,27
	Tr.		56,58		8,41		22,86	11,01

Après avoir mis en évidence l'obtention de triorganogermanes par voie magnésienne, nous avons cherché à déterminer les conditions expérimentales favorables à leur formation.

B- Etude des facteurs influençant la formation des triorganogermanes

Nous avons envisagé dans le cas du chlorure de cyclohexylmagnésium, les principaux facteurs capables d'influer sur le cours de la réaction :

- Sens d'addition des réactifs.
- Proportions des réactifs.
- Température de réaction.
- Effet de catalyse.

1- Sens d'addition des réactifs

Le germane n'a été isolé que pour un sens déterminé d'addition des réactifs : solution éthérée de tétrachlorure ajoutée dans la solution magnésienne. Nous verrons, lors de l'étude du mécanisme de la réaction, que ce résultat est en accord avec le processus que nous proposerons.

2- Proportions des réactifs

Nous avons étudié systématiquement, dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites précédemment, les quantités de germane obtenues en fonction du rapport organomagnésien-tétrachlorure de germanium, rapport que nous appellerons r ($r = \frac{C_6H_{11}MgCl}{GeCl_4}$).

La courbe de la figure IV traduit l'ensemble de nos observations.

Notons que le triorganogermane n'apparaît que pour un rapport r supérieur à 2 ; au delà, nous observons que le rendement en germane est une fonction croissante de r ; arbitrairement, nous avons choisi r = 7 pour l'ensemble de nos essais.

3- Température de réaction

Nous avons réalisé trois expériences au cours desquelles seules les conditions de réaction différaient :

La première a été conduite selon notre mode opératoire habituel (r = 7, sens d'addition : solution éthérée de $GeCl_4$ dans solution magnésienne, température de condensation environ 4°C).

Lors de la seconde expérience, nous avons effectué la condensation au reflux de l'éther (environ 35°C), et maintenu le milieu réactionnel pendant trois heures à cette température, les autres données demeurant par ailleurs constantes.

Enfin, pour la troisième manipulation, nous avons fait agir une solution de tétrachlorure de germanium dans l'oxyde de butyle anhydre sur une solution de chlorure de cyclohexylmagnésium dont l'éther éthylique de préparation avait été éliminé par distillation sous vide à la température de 40° et remplacé par un volume égal d'oxyde de butyle anhydre. La condensation effectuée rapidement, le milieu réactionnel est porté à 110° pendant trois heures.

Les résultats de ces trois expériences sont matérialisés par la courbe de la figure V qui représente le rendement en triorganogermane en fonction de la température de réaction.

On constate donc que les quantités de germane formé sont inversement proportionnelles à la température de réaction ; aussi pour l'ensemble de nos expériences avons-nous choisi comme température de réaction 4°C.

4- Effets de catalyse

Nous avons envisagé les effets de quantités catalytiques de tétrachlorure de titane, puis d'hydroquinone.

a- Tétrachlorure de titane

Dans nos conditions expérimentales habituelles ($r = 7$, $T = 4°C$), nous ajoutons 0,3 g de tétrachlorure de titane à la solution de 15 g de tétrachlorure de germanium dans 50 cm^3 d'éther anhydre ; nous réalisons ensuite l'expérience selon le procédé déjà décrit.

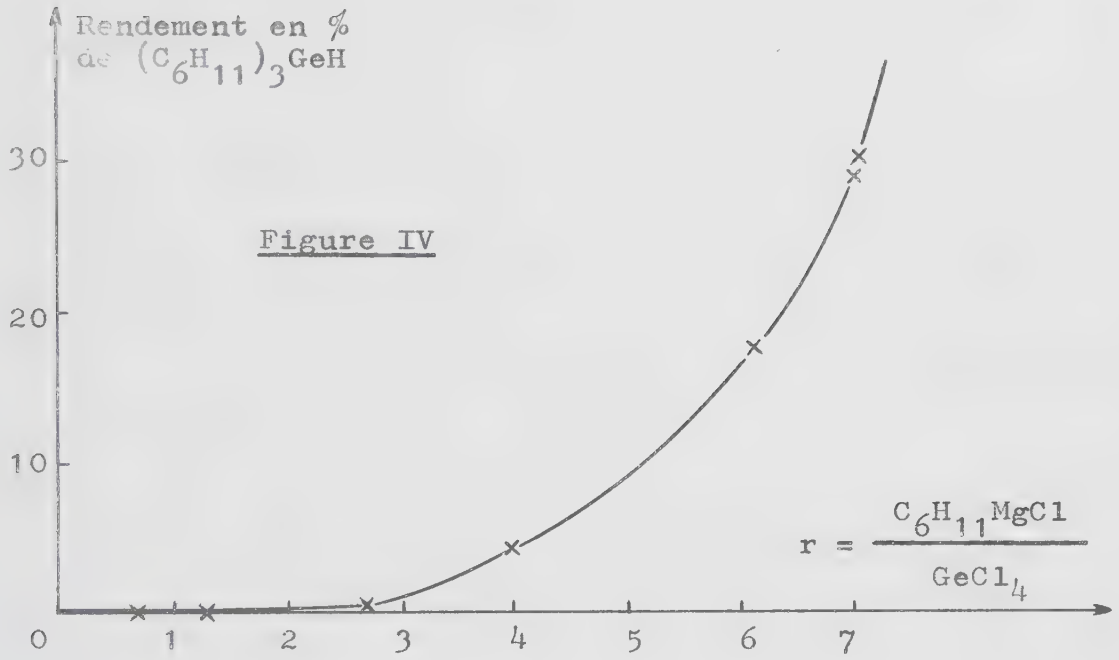


Figure IV

Courbe du rendement en $(C_6H_{11})_3GeH$ en fonction de r

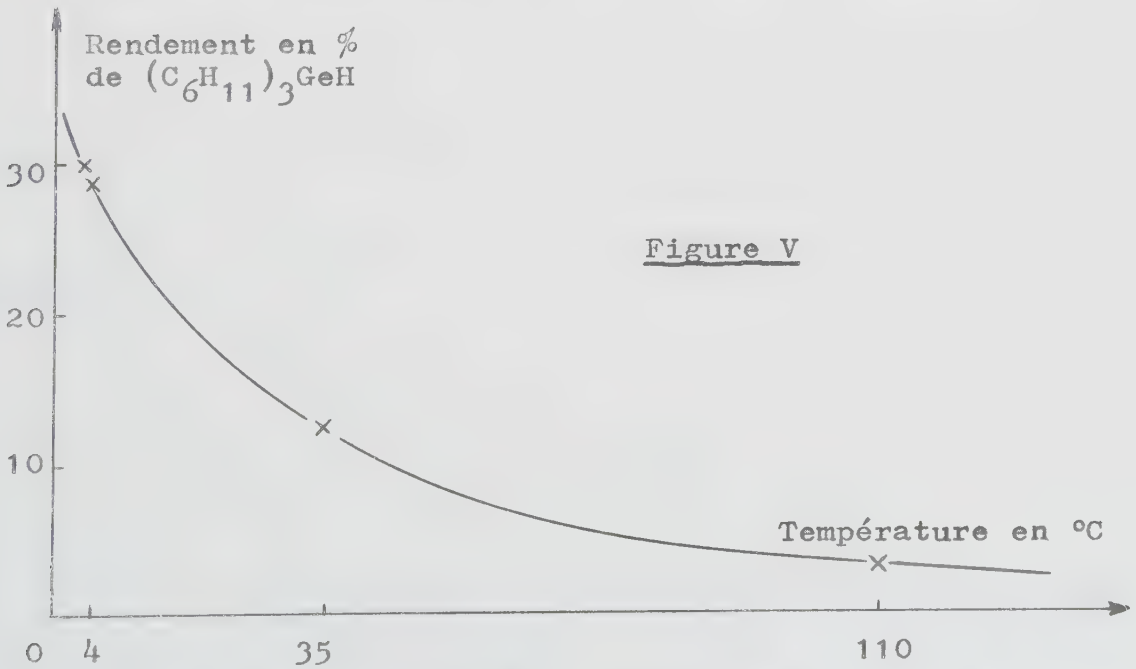


Figure V

Courbe du rendement en $(C_6H_{11})_3GeH$ en fonction de la température de réaction

En fin de manipulation, on isole 8 g de tricyclohexylgermane (rendement 35%).

b- Hydroquinone

De manière analogue, on ajoute 0,3 g d'hydroquinone à la solution éthérée de tétrachlorure de germanium.

On récupère alors 0,8 g de tricyclohexylgermane (rendement 4%).

Nous observons donc un effet dépressif très net de l'hydroquinone vis à vis de la réaction sans inhibiteur (rendement en germane 29%) ; le tétrachlorure de titane par contre semble favoriser la production de triorganogermane. Il apparait donc que les substances favorables à la mise en oeuvre de radicaux aillent dans le sens de la formation du germane.

En résumé, ces diverses études nous ont permis de préciser le mode opératoire suivant lequel le phénomène anormal trouve son plus grand développement :

- Sens d'addition : tétrachlorure de germanium dans l'organomagnésien.
- Rapport $\frac{RMgX}{GeCl_4}$ de l'ordre de 7 (au moins supérieur à 2).
- Température de réaction : environ 4°C.

Par ailleurs, le résultat de ces expériences confirme le mécanisme de formation de triorganogermane que nous allons proposer dans le chapitre suivant, après avoir envisagé l'ensemble des hypothèses qui s'offraient à nous.

CHAPITRE II

MECANISME DE FORMATION DES TRIORGANOGERMANES : MAGNESIEN GERMANIE

I- MECANISME DE FORMATION DES TRIORGANOGERMANES

Nous allons envisager ci-dessous diverses hypothèses concevables pour justifier la formation de triorganogermane lors de l'alcoylation par voie magnésienne du tétrachlorure de germanium ; leur étude critique, par l'intermédiaire des expériences qu'elle a suggérées, nous permettra de dégager le processus de la réaction.

A- Exposé des diverses hypothèses

Compte tenu des résultats acquis, on pouvait envisager deux types d'hypothèses :

- ou bien la liaison Ge-H prend naissance par réduction d'une liaison Ge-Cl
- ou bien l'on doit admettre le passage par un com-

posé transitoire à liaison Ge-Mg dont l'hydrolyse conduit au germane isolé.

1- Réduction d'une liaison Ge-Cl

Une telle réduction peut se produire à deux stades différents, à savoir :

- au niveau du dérivé trisubstitué R_3GeCl
- au niveau de $GeCl_4$

a- Réduction au niveau de R_3GeCl

Ce mécanisme met en jeu deux étapes ; dans un premier temps, il y a substitution progressive des atomes de chlore liés au germanium jusqu'au terme ultime toléré par l'encombrement stérique dans R_3GeCl :

$$GeCl_4 + 3\ RMgX \longrightarrow R_3GeCl + 3\left[MgXCl\right]$$

Dans une seconde étape, le radical de l'organomagnésien, en excès, qui ne peut trouver place par suite de la gène stérique au niveau du germanium, intervient par un de ses hydrogènes pour substituer le dernier atome d'halogène :

$$R_3GeCl + RMgX \longrightarrow R_3GeH + R(-H) + \left[MgXCl\right]$$

$$H_2O + RMgX \longrightarrow R(+H) + \frac{1}{2}\ MgX_2 + \frac{1}{2}\ Mg(OH)_2$$

Il s'agit là d'un processus comparable à celui mis en jeu en série carbonée (28,29) dans le cas des cétones encombrées et dont nous avons fait état dans la première partie de notre travail.

On peut également concevoir une variante de cette seconde étape faisant intervenir un intermédiaire comptant une liaison Ge-Mg, obtenu par échange fonctionnel, qui par hydrolyse donnerait naissance au triorganogermane. Une telle hypothèse, envisagée à deux reprises en série siliciée pour expliquer certaines réactions anormales (25, 39), rend également compte des différents composés que nous mettons en évidence :

$$R_3GeCl + RMgX \longrightarrow R_3GeMgX + R(-H) + HCl$$

$$R_3GeMgX + H_2O \longrightarrow R_3GeH + \frac{1}{2} MgX_2 + \frac{1}{2} Mg(OH)_2$$

$$R_3GeMgX + HCl \longrightarrow R_3GeH + [MgXCl]$$

$$RMgX + HCl \longrightarrow R(+H) + [MgXCl]$$

$$RMgX + H_2O \longrightarrow R(+H) + \frac{1}{2} MgX_2 + \frac{1}{2} Mg(OH)_2$$

Nous verrons dans le paragraphe suivant comment nous avons pu infirmer ces deux hypothèses.

b- Réduction au niveau de $GeCl_4$

Au lieu d'intervenir, comme dans le cas précédent, au niveau d'un dérivé substitué, la réduction a lieu directement sur le tétrachlorure de germanium avec formation de trichlorogermane $HGeCl_3$ qui réagit spontanément sur l'organomagnésien

$$GeCl_4 + 3\ RMgX \longrightarrow R_3GeCl + 3\ [MgXCl]$$

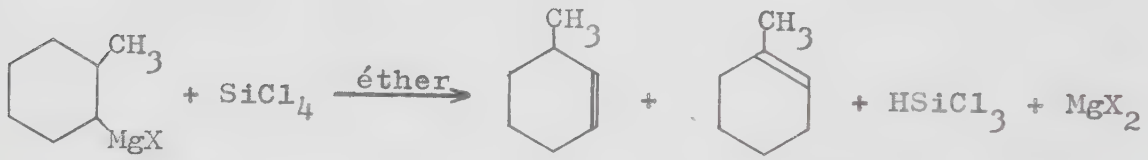
$$GeCl_4 + RMgX \longrightarrow HGeCl_3 + R(-H) + [MgXCl]$$

$$HGeCl_3 + 3\ RMgX \longrightarrow R_3GeH + 3\ [MgXCl]$$

$$H_2O + RMgX \longrightarrow R(+H) + \frac{1}{2} MgX_2 + \frac{1}{2} Mg(OH)_2$$

On retrouve bien l'ensemble des produits de réaction que nous mettons en évidence expérimentalement.

SELIN et WEST (54) avancent un mécanisme comparable pour expliquer la présence de composés à liaison Si-H parmi les produits de réaction du tétrachlorure de silicium sur les magnésiens du chlorure de 1-méthylcyclohexyle ou du bromure de 2-méthylcyclohexyle ; selon ces auteurs, on a :



2- Passage par un magnésien germanié

Rappelons qu'une telle hypothèse a été proposée par SEYFERTH (41) puis GLOCKLING et HOOTON (45) pour interpréter des phénomènes inhabituels mis en évidence lors de l'action de certains organomagnésiens sur le tétrachlorure de germanium.

Sans entrer dans le détail du mode de formation de la liaison Ge-Mg que nous analyserons au paragraphe II de ce chapitre, le processus envisagé répond au schéma suivant :

$$GeCl_4 + 3\ RMgX \longrightarrow R_3GeCl + 3\,[MgXCl]$$

$$GeCl_4 \xrightarrow{RMgX} R_3GeMgX + R(-H) + R(+H)$$

$$R_3GeMgX + H_2O \longrightarrow R_3GeH + \frac{1}{2} MgX_2 + \frac{1}{2} Mg(OH)_2$$

$$RMgX + H_2O \longrightarrow R(+H) + \frac{1}{2} MgX_2 + \frac{1}{2} Mg(OH)_2$$

Remarquons qu'expérimentalement ce mécanisme semble pouvoir être différencié du précédent (réduction directe au niveau du tétrachlorure de germanium) en considérant deux points précis :

a- La comparaison des quantités de carbure saturé R(+H) formé. (Dans le processus faisant intervenir le trichlorogermane R(+H) ne provient que de l'hydrolyse de l'excès d'organomagnésien ; dans l'autre cas R(+H) prend également naissance parallèlement à la formation du magnésien germanié).

b- La synthèse du triorganogermane, liée ou non à l'hydrolyse du milieu réactionnel.

En fait, il ne faut pas oublier que :

- Le carbure saturé résultant de la réaction $GeCl_4 \xrightarrow{RMgX} R_3GeMgX + R(-H) + R(+H)$ représente de faibles quantités devant celles correspondant à l'hydrolyse de l'organomagnésien (ordre de grandeur : environ 6%).

- Des traces d'eau suffisent pour produire un taux important de triorganogermane par hydrolyse du magnésien germanié.

Nous allons, à l'aide d'expériences complémentaires, déterminer lequel des trois processus de réaction énoncés ci-dessus est le plus apte à justifier les phénomènes que nous avons observés.

B- Etude critique des hypothèses

1- Réduction au niveau de R_3GeCl

Les résultats acquis dans la première partie de ce travail (à savoir : l'obtention de triorganogermanes à partir des chlorures de triorganogermanium correspondants par action des organomagnésiens est liée à la décomposition thermique de ces derniers) semblaient interdire l'intervention d'un tel mécanisme à basse température. Néanmoins, nous avons voulu vérifier que ce processus était à exclure. Pour cela, nous avons réalisé l'expérience suivante :

A 20 g (0,056 mole) de chlorure de tricyclohexylgermanium, on ajoute à 4°C, 0,22 mole d'une solution éthérée de chlorure de cyclohexylmagnésium (excès d'organomagnésien identique à celui utilisé lorsque le produit de départ est le tétrachlorure de germanium). Il ne se produit aucune réaction. On laisse le milieu réactionnel revenir à température ordinaire puis l'on hydrolyse par une solution d'acide sulfurique à 10% jusqu'à dissolution des sels de magnésium. Après extraction à l'éther et séchage des phases éthérées sur sulfate de sodium, on élimine le solvant.

Il précipite 19,5 g de solide cristallin blanc (F : 95-96°C) dont le spectre infrarouge ne présente pas les bandes caractéristiques du vibrateur Ge-H. Par recristallisation dans le couple hexane-acide acétique glacial, on recueille 18 g de chlorure de tricyclohexylgermanium (F : 99-100°C , rendement 90%).

Ainsi, dans nos conditions expérimentales, l'action d'un organomagnésien sur le chlorure de triorganogermanium correspondant ne donne pas naissance au triorganogermane. Il y a donc lieu de rejeter tout mécanisme s'appuyant sur cette réaction.

2- Réduction au niveau de $GeCl_4$

Cette hypothèse est étayée par le fait que, chaque fois que nous avons réalisé la condensation organomagnésien-tétrachlorure de germanium en opérant avec le plus grand soin de telle sorte qu'à aucun moment n'intervienne l'hydrolyse volontaire du milieu réactionnel, nous avons néanmoins toujours isolé le triorganogermane correspondant ; il semblerait donc que la liaison Ge-H prenne naissance avant toute addition d'eau au milieu réactionnel.

Par ailleurs, l'obtention de triorganogermane à partir du trichlorogermane, par action de certains organomagnésiens en excès, constitue un argument supplémentaire ; ainsi, lorsque nous avons fait agir vers 0°C, 8 g (0,044 mole) de trichlorogermane sur 0,23 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium en solution éthérée, nous avons recueilli après traitement habituel (retour à température ordinaire du milieu réactionnel, hydrolyse, extraction à l'éther, séchage des phases éthérées sur sulfate de sodium et distillation fractionnée) 6,7 g de tricyclohexylgermane (rendement 47%).

Il existe pourtant un point de désaccord : quand on effectue la condensation du chlorure d'isopropylmagnésium avec le tétrachlorure de germanium, on note en effet, pendant l'addition de la solution éthérée de ce dernier, la formation du mélange propène-propane ; dans l'hypothèse d'une réduction au niveau de $GeCl_4$ seul le carbure insaturé devrait être présent.

3- Passage par un magnésien germanié

Ce mécanisme tient compte de la remarque précédente puisqu'il suppose la production simultanée de R(+H) et R(-H) lors de la synthèse du magnésien germanié. Par contre le

mode de création de la liaison Ge-H semblait, comme on l'a vu, en désaccord avec les résultats expérimentaux. Pour lever cette ambiguité et effectuer le choix entre les hypothèses 2 et 3, nous avons eu recours, comme dans la première partie de nos recherches, à la spectrographie infrarouge. En utilisant la même technique et le même appareillage (cellule infrarouge à pas variable reliée au ballon de réaction et permettant une analyse spectrographique permanente du milieu réactionnel dans la région de la vibration de valence ν (GeH) sans que ce dernier soit en contact avec l'humidité atmosphérique), nous avons repris l'expérience relative à l'action du tétrachlorure de germanium sur le chlorure de cyclohexylmagnésium décrite chapitre I.

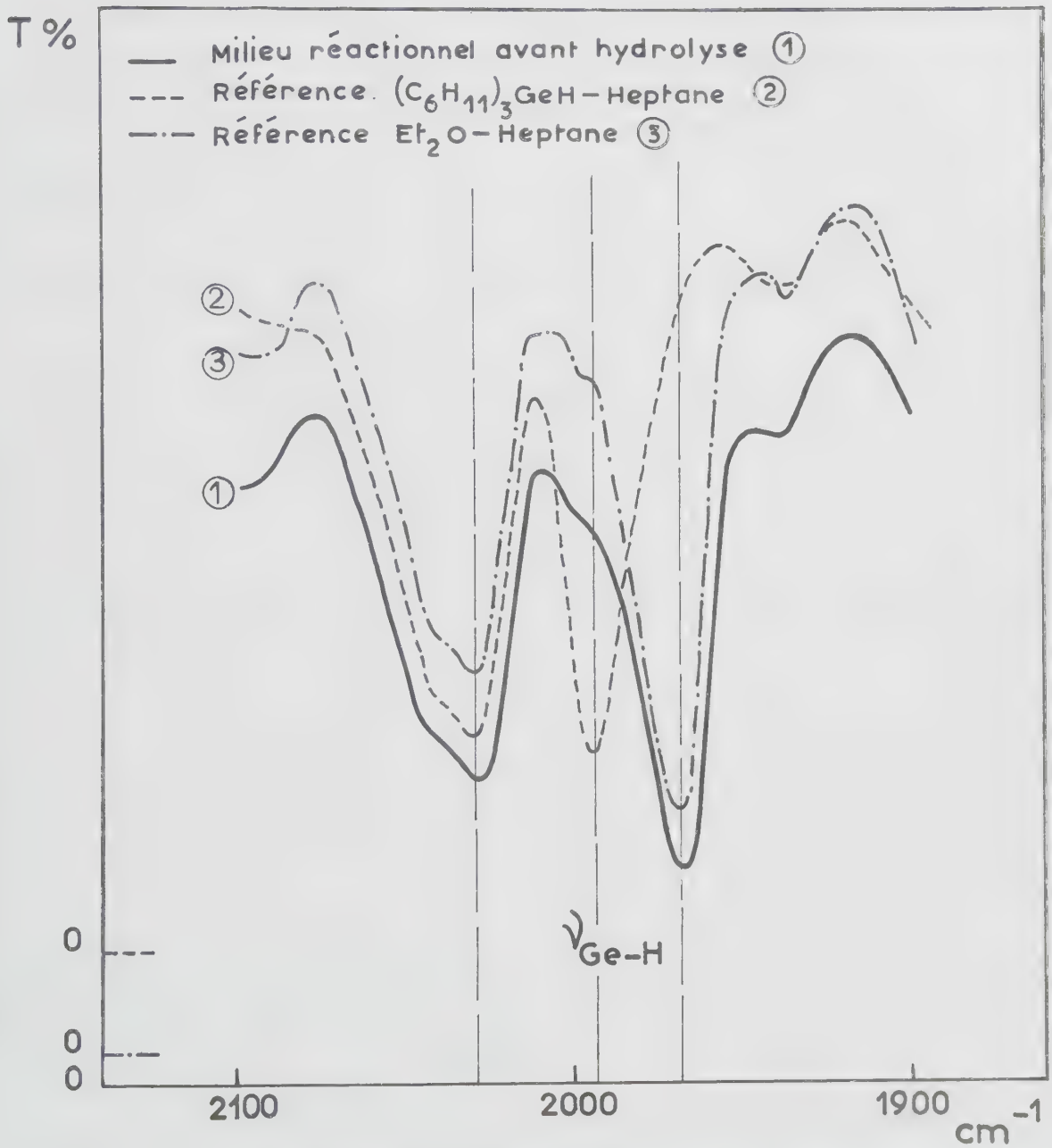
La condensation est réalisée de manière analogue ; la seule modification apportée réside dans le remplacement partiel de l'éther de préparation de l'organomagnésien par un égal volume d'heptane anhydre (l'élimination partielle de l'éther est obtenue en maintenant le magnésien une heure à température ordinaire sous vide) ; ce changement est justifié par l'absorption intense des éthers oxydes dans la région de la vibration de valence ν (GeH) ; comme dans les cas précédemment envisagés, il ne semble pas qu'il puisse provoquer une quelconque perturbation dans le mécanisme de la réaction ; en effet, d'une part l'éther d'association demeure et d'autre part les produits récupérés sont en tous points comparables à ceux de la manipulation en l'absence d'heptane.

Les résultats sont rassemblés dans les figures VI et VII.

Figure VI

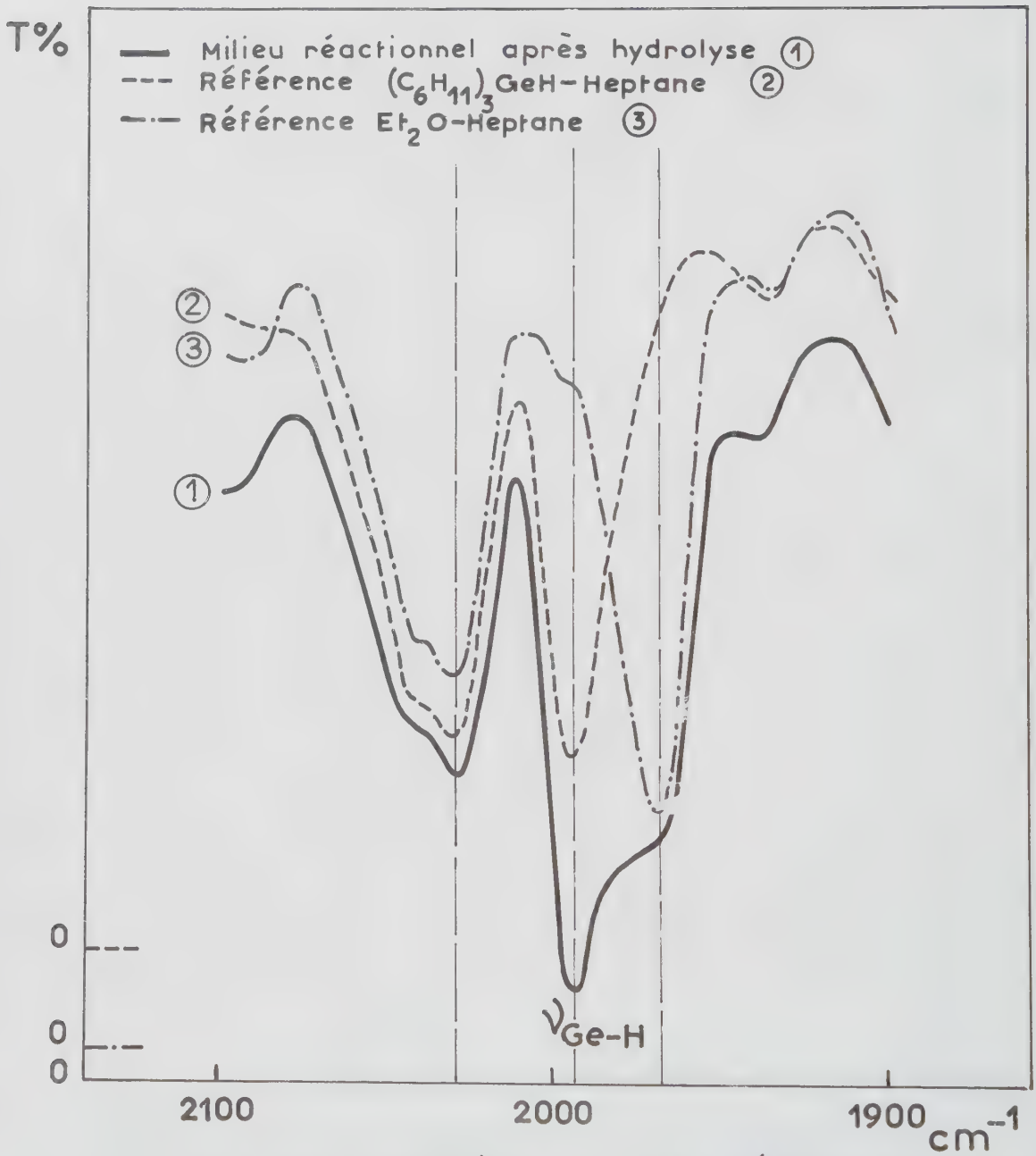
Le spectre n°1 est celui du milieu réactionnel décanté après addition, à l'abri de toute hydrolyse, du tétra-

Figure VI



Etude spectrographique du milieu réactionnel avant hydrolyse

Figure VII



Etude spectrographique du milieu réactionnel après hydrolyse

chlorure de germanium dans le chlorure de cyclohexylmagnésium.

Dans la région des 2000 cm^{-1}, on note successivement :

- Une bande vers les 2030 cm^{-1} attribuée à l'heptane.
- Une bande vers les 1970 cm^{-1} attribuée à l'éther résiduel libéré de son association magnésienne par réaction du tétrachlorure de germanium sur l'organomagnésien.

Le spectre n°2 est celui d'un mélange test de 0,5% en volume de $(C_6H_{11})_3GeH$ dans l'heptane anhydre.

Le spectre n°3 correspond au mélange test : 3% en volume d'éther éthylique dans l'heptane anhydre.

Figure VII

Le spectre n°1 représente le milieu réactionnel décanté après addition de 10 cm^3 d'eau. Dans la région des 2000 cm^{-1}, on pointe successivement :

- Une épaule vers les 2030 cm^{-1} attribuée à l'heptane.
- Une bande vers les 1990 cm^{-1} attribuée à la vibration ν (GeH) matérialisant la présence de tricyclohexylgermane.
- Une épaule vers les 1970 cm^{-1} attribuée à l'éther.

Le spectre n°2 est celui d'un mélange test $(C_6H_{11})_3GeH$-éther-heptane dans des proportions correspondant à la composition que l'on peut attendre pour le milieu réactionnel étudié.

Le spectre n°3 correspond au mélange test éther-heptane.

L'examen des spectres infrarouges décrits ci-dessus démontre que la présence de trialcoylgermane au sein du mi-

lieu réactionnel est liée à l'hydrolyse.

L'ensemble de ces résultats impose donc de rejeter l'hypothèse du trichlorogermane pour retenir, comme mécanisme de réaction, le passage par un magnésien germanié.

C- Mécanisme de formation des triorganogermanes

Comme nous venons de le montrer, le schéma réactionnel de formation des germanes isolés est le suivant :

$$GeCl_4 \xrightarrow{RMgX} R_3GeMgX + R(+H) + R(-H)$$

$$R_3GeMgX + H_2O \longrightarrow R_3GeH + \frac{1}{2} MgX_2 + \frac{1}{2} Mg(OH)_2$$

Il rend bien compte des données expérimentales tant pour la formation des carbures que pour le mode de création de la liaison Ge-H.

Un argument supplémentaire est apporté par la mise en évidence de triorganogermane deutéré R_3GeD lorsque l'on hydrolyse le milieu réactionnel au moyen de l'eau lourde D_2O :

Nous avons réalisé cette expérience dans le cas du chlorure de cyclohexylmagnésium ; la manipulation est conduite de la même manière que pour l'obtention de tricyclohexylgermane, mais l'hydrolyse est effectuée par 40 cm^3 de D_2O à 99,75% de deutérium, on filtre ensuite la solution contenant encore des sels de magnésium non dissous qui sont lavés par 30 cm^3 d'éther ; on réunit les différentes phases éthérées et on les sèche sur sulfate de sodium. Après fractionnement, on re-

cueille 8,9 g (rendement 36%) de chlorure de tricyclohexylgermanium et 6,7 g (rendement 29%) de tricyclohexylgermane deutéré $(C_6H_{11})_3GeD$ (taux de deutération : 94% ; cette détermination a été effectuée par spectrographie R.M.N. par référence à un mélange test de tricyclohexylgermane deutéré et de chloroforme).

Ce composé possède les caractéristiques suivantes :

$Eb_{0,1}$: 143-144° n_D^{20} : 1,5250 d_4^{20} : 1,0913

RM calculé pour $C_{18}H_{33}GeD$: 90,92 trouvé : 90,85

Analyse $C_{18}H_{33}GeD$				
Calc.%	C 66,75	H 10,81	Ge 22,44
Tr.	66,67	10,44	22,88

On observe, en spectrographie infrarouge, à côté de deux faibles bandes vers 1980 et 720 cm^{-1} correspondant à ν (GeH) et δ (GeH), deux absorptions très intenses, l'une en épaule vers 1428 cm^{-1}, l'autre vers 515 cm^{-1} attribuées respectivement à ν (GeD) et δ (GeD).

Nous avons vérifié bien entendu que le tricyclohexylgermane deutéré ne résulte pas d'un échange isotopique hydrogène-deutérium entre $(C_6H_{11})_3GeH$ et D_2O :

Nous avons mis en présence à température ordinaire 2 g (0,006 mole) de tricyclohexylgermane et 0,04 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium en solution éthérée ; le milieu réactionnel est soumis à une agitation mécanique pendant une heure, puis hydrolysé par un grand excès (10 g) de D_2O à 99,75%. Après décantation, extraction à l'éther de la phase aqueuse, l'ensemble des phases éthérées est séché sur sulfate de sodium ; on élimine alors le solvant et récupère 1,8 g de tricyclohexylgermane dont le spectre infrarouge ne présente aucune bande

dans le domaine des vibrations de valence ν (GeD) et de déformation δ (GeD).

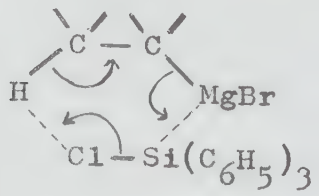
Le mécanisme de formation des triorganogermanes étant démontré, nous allons préciser par quel processus le magnésien germanié peut prendre naissance.

II- MECANISME DE FORMATION DU MAGNESIEN GERMANIE

Trois équipes de chercheurs (39, 41, 45) ont fourni une explication originale de l'établissement de la liaison M-Mg ; nous allons envisager successivement chacune de ces hypothèses en analysant dans quelle mesure elles peuvent rendre compte de nos propres phénomènes expérimentaux.

A- Exposé des diverses hypothèses

1- SELIN et WEST (39) en série organosiliciée proposent, pour interpréter la présence d'hexaphényldisilane lors de l'action du bromure de cyclohexylmagnésium sur le triphénylchlorosilane, un mécanisme mettant en jeu le passage par un magnésien silicié transitoire $(C_6H_5)_3SiMgBr$; selon ces auteurs, la liaison Si-Mg prendrait naissance par redistribution cyclique de charges selon un processus à six centres avec intervention de l'hydrogène en β de l'organomagnésien.

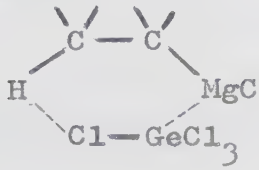


$$\longrightarrow (C_6H_5)_3SiMgBr + C_6H_{10} + HCl$$

HCl formé réagit à son tour :

$$C_6H_{11}MgBr + HCl \longrightarrow C_6H_{12} + MgCl_2$$

Par analogie, on peut concevoir à partir du tétrachlorure de germanium un schéma comparable :



$$\longrightarrow \quad Cl_3GeMgCl + R(-H) + HCl$$

$$Cl_3GeMgCl + 3\ RMgCl \longrightarrow R_3GeMgCl + 3\ MgCl_2$$

$$RMgCl + HCl \longrightarrow R(+H) + MgCl_2$$

On obtient bien un mélange des carbures R(+H) et R(-H) et le magnésien germanié $R_3GeMgCl$.

Une remarque, pourtant, va à l'encontre d'un tel mécanisme :

L'établissement de la liaison Ge-Mg entraîne la formation de HCl ; si ce composé réagit sur le magnésien carboné, il doit en être de même vis à vis du magnésien germanié avec clivage de Ge-Mg et obtention de germane avant hydrolyse, ce qui est en opposition avec nos résultats expérimentaux ; nous avons montré, en effet que la liaison Ge-H n'existait qu'après hydrolyse du milieu.

A cette remarque, on peut pourtant objecter que le magnésien germanié étant en faibles proportions devant le magnésien carboné, statistiquement HCl réagira préférentiellement avec ce dernier ; par conséquent, les quantités de triorganogermane formées avant hydrolyse pourraient être insuffisan-

tes compte tenu de l'état de dilution, pour être observées en spectrographie infrarouge lors de l'expérience d'analyse en continu du milieu réactionnel.

Pour répondre à cette critique, nous avons condensé le tétrachlorure de germanium sur un organomagnésien β deutéré ; si l'objection est fondée, on doit alors isoler une certaine proportion de triorganogermane deutéré R_3GeD, dont la mise en évidence peut être faite avec grande précision. Nous verrons que cet essai conduit uniquement à du triorganogermane R_3GeH.

Il y a donc lieu de rejeter l'intervention du mécanisme par redistribution cyclique de charges.

2- SEYFERTH (41), comme nous l'avons vu, explique la présence d'hexavinyldigermane, lors de l'action du bromure de vinylmagnésium sur le tétrachlorure de germanium, par un composé transitoire $(CH_2=CH)_3GeMgBr$ qui prend naissance à partir du chlorure germaneux $GeCl_2$:

$$GeCl_4 + 2\ RMgX \longrightarrow GeCl_2 + R\text{-}R + 2\,[MgXCl]$$

$$GeCl_2 + 2\ RMgX \longrightarrow GeR_2 + 2\,[MgXCl]$$

$$GeR_2 + RMgX \longrightarrow R_3GeMgX$$

Ce schéma réactionnel ne tient pas compte des carbures R(+H) et R(-H) que nous mettons en évidence ; il y a donc lieu d'en modifier la première étape selon :

$$GeCl_4 + 2\ RMgX \longrightarrow GeCl_2 + R(+H) + R(-H) + 2\,[MgXCl]$$

Remarquons que la réduction des halogénures mé-

talliques à un degré d'oxydation inférieur au moyen des organomagnésiens a été mise en évidence par ZEISS et HERWIG (55) en chimie des composés organiques du chrome ; en particulier, ils font intervenir dans le mécanisme de formation de complexes organiques du chrome l'équation de réaction suivante :

$$2\ C_6H_5MgBr + Cr^{III}Cl_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2 + Cr^{I}Cl + MgBr_2 + MgCl_2$$

Notons d'autre part que l'hypothèse du passage transitoire par le chlorure germaneux est étayée par les expériences de GLOCKLING et HOOTON (56) ; ces auteurs ont montré en effet que l'iodure germaneux réagit sur le phényllithium en excès pour donner, en particulier, du triphénylgermane $(C_6H_5)_3GeH$; il en est de même pour le bromure de mésitylmagnésium (triméthyl-2,4,6-phénylmagnésium) qui conduit partiellement au trimésitylgermane $\left[(CH_3)_3C_6H_2\right]_3GeH$; les équations de réaction proposées sont les suivantes :

$$GeI_2 + C_6H_5Li \longrightarrow C_6H_5GeI$$

$$C_6H_5GeI + C_6H_5Li \longrightarrow (C_6H_5)_2Ge$$

$$(C_6H_5)_2Ge + C_6H_5Li \longrightarrow (C_6H_5)_3GeLi$$

$$(C_6H_5)_3GeLi + H_2O \longrightarrow (C_6H_5)_3GeH$$

3- GLOCKLING et HOOTON (45) avancent par ailleurs un mécanisme différent pour expliciter la formation d'un magnésien germanié comme intermédiaire dans l'obtention de triarylgermanes par action de certains magnésiens à groupes aromatiques sur le tétrachlorure de germanium :

$$GeX_4 + 3RMgX \longrightarrow R_3GeX + 3MgX_2$$

$$R_3GeX + RMgX \longrightarrow R_3GeMgX + RX$$

$$R_3GeX + Mg \longrightarrow R_3GeMgX$$

Ce processus ne peut servir d'interprétation aux phénomènes que nous avons mis en évidence ; nous avons établi en effet que, dans nos conditions expérimentales, les triorganogermanes ne prenaient pas naissance à partir des chlorures de triorganogermanium.

En résumé, le schéma réactionnel le plus compatible avec nos observations est celui faisant intervenir le chlorure germaneux :

$$GeCl_4 + 2\ RMgX \longrightarrow GeCl_2 + R(+H) + R(-H) + 2\,[MgXCl]$$

$$GeCl_2 + 2\ RMgX \longrightarrow GeR_2 + 2\,[MgXCl]$$

$$GeR_2 + RMgX \longrightarrow R_3GeMgX$$

$$R_3GeMgX + H_2O \longrightarrow R_3GeH$$

B- Justification du mécanisme

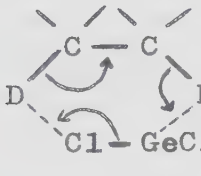
Pour confirmer l'intervention du chlorure germaneux dans le mécanisme de formation des triorganogermanes, nous avons réalisé deux types d'expériences :

Dans un premier temps, nous avons vérifié que le processus mettant en jeu l'hydrogène en β de l'organomagnésien par redistribution cyclique de charges (mécanisme inspiré de celui de SELIN et WEST) était à rejeter.

Dans un deuxième temps, nous avons mis en présence, dans nos conditions expérimentales, les organomagnésiens envisagés et des halogénures de germanium divalent (GeI_2, $GeCl_2$).

1- Action du tétrachlorure de germanium sur le chlorure de cyclohexylmagnésium β deutéré

Si l'hydrogène en β participe à la réaction, on doit isoler en fin d'expérience du tricyclohexylgermane deutéré $(C_6H_{11})_3GeD$:



$$Cl_3GeMgCl + C_6H_{10} + DCl$$

$$Cl_3GeMgCl + 3\ C_6H_{11}MgCl \longrightarrow (C_6H_{11})_3GeMgCl + 3\ MgCl_2$$

$$(C_6H_{11})_3GeMgCl + DCl \longrightarrow (C_6H_{11})_3GeD + MgCl_2$$

$$C_6H_{11}MgCl + DCl \longrightarrow C_6H_{11}D + MgCl_2$$

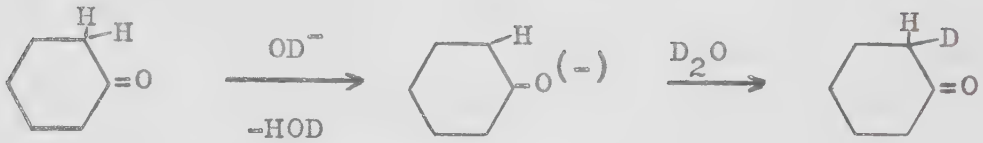
Dans le cas contraire, on ne pourra mettre en évidence que $(C_6H_{11})_3GeH$; nous aurons ainsi d'autre part, confirmation que la présence du triorganogermane est directement liée à l'hydrolyse du milieu réactionnel, c'est à dire à la formation du magnésien germanié.

Nous allons décrire tout d'abord la synthèse du chlorure de cyclohexylmagnésium β deutéré que nous avons réalisée en collaboration avec d'autres chercheurs du laboratoire, puis les résultats de son action sur le tétrachlorure de germanium.

a- Synthèse du chlorure de cyclohexylmagnésium β deutéré

On réalise la série des synthèses suivantes :

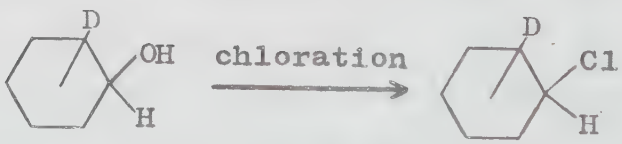
- Deutération de la cyclohexanone par échange avec la lithine deutérée LiOD.



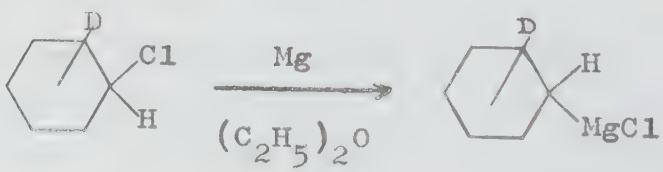
Cette réaction peut porter sur les quatre hydrogènes en β .

- Réduction de la cyclohexanone deutérée en cyclohexanol.

- Chloration du cyclohexanol en chlorure de cyclohexyle.



- Préparation du chlorure de cyclohexylmagnésium.



Remarque :

La difficulté majeure de ces synthèses réside dans l'incertitude concernant la position du deutérium fixé sur le cycle cyclohexanique :

- La première étape est obtenue grâce à la mobilité des hydrogènes en α du groupe $>C=O$; l'échange hydrogène-deutérium a donc lieu au niveau souhaité.

- Pour la seconde réaction, le mécanisme de réduction par $AlLiH_4$ met en jeu l'attaque nucléophile de l'hydrogène sans provoquer la rupture de la liaison $>C-O$; il ne semble pas de ce fait qu'une quelconque isomérisation de position puisse intervenir.

- La chloration est plus délicate ; les méthodes usuelles ($SOCl_2$, PCl_5 en présence de base tertiaire ...) fournissent en général des rendements assez décevants (plusieurs essais de chloration du cyclohexanol réalisés au laboratoire au moyen du couple $SOCl_2$-pyridine n'ont pu dépasser 25% de rendement en chlorure de cyclohexyle) ; remarquons, par ailleurs, que le mécanisme mis en jeu pour les alcools secondaires peut procéder par l'intermédiaire d'un carbocation au niveau duquel l'isomérisation est concevable.

Nous avons utilisé une nouvelle méthode de chloration, mise au point au laboratoire (57), et faisant intervenir la transformation de l'alcool en éther-oxyde ; on réalise ensuite la scission de cet éther oxyde par un chlorure d'acide en présence de catalyseur selon :

$$ROR + R'COCl \xrightarrow{ZnCl_2} RCl + R'COOR$$

Dans le cas d'éthers disymétriques correspondant à un groupe cyclanique, on a montré que la scission était univoque, le chlorure étant obtenu par cette voie avec un excellent rendement (supérieur à 80%) (57). En ce qui concerne les possibilités d'isomérisation du deutérium, il ne semble pas que cette méthode puisse apporter une amélioration par rapport à la précédente.

- Pour terminer, le mécanisme mal défini de la formation des organomagnésiens à partir du dérivé halogéné correspondant ne permet pas de préciser, lui non plus, si la position du deutérium reste fixe au sein de la molécule pendant la réaction.

Quoiqu'il en soit, seuls les hydrogènes en position β interviennent dans l'hypothèse de formation du magnésien germanié par transfert électronique concerté ; si une légère isomérisation de position du deutérium existe au niveau du chlorure de cyclohexylmagnésium deutéré, elle est sans inconvénient pour le déroulement du mécanisme.

α- Préparation de la lithine deutérée

La lithine deutérée s'obtient par action de l'eau lourde sur du lithium ; la manipulation s'effectue en caisson étanche afin d'éviter un échange isotopique entre D_2O et l'eau atmosphérique :

10 g de lithium (1,43 atome gramme) sont fractionnés en morceaux de petites dimensions et ajoutés peu à peu à 118 cm^3 d'eau lourde deutérée à 99,50%. La phase liquide épaissit rapidement pour former une boue blanchâtre que l'on agite par turbulent magnétique afin d'activer la dissolution du lithium qui reste malgré tout très lente (environ trois jours).

β- Préparation de la cyclohexanone deutérée

On verse 122 g (1,25 mole) de cyclohexanone dans la lithine deutérée et l'on agite vigoureusement le mélange pendant 24 h. On extrait ensuite en caisson étanche la cyclohexanone à l'aide de deux fois 50 cm^3 d'éther anhydre et l'on sèche les phases éthérées sur sulfate de sodium. Par distillation, on récupère 90 g de cyclohexanone β deutérée (rendement 81%). Le dosage par spectrographie R.M.N. (intégration des protons qui subsistent en β par rapport aux autres protons du cycle) indique un taux de deutération de 52%.

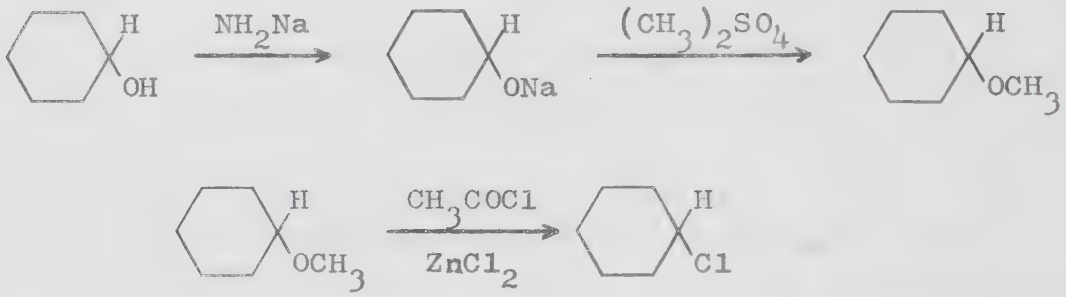
A partir de la lithine deutérée déjà utilisée, on peut obtenir une nouvelle quantité de cyclohexanone deutérée ; si l'on traite de la même manière 60 g (0,61 mole) de cyclohexanone, on isole de nouveau 48 g de cyclohexanone (rendement 80%) deutérée à 40%.

γ- Préparation du cyclohexanol deutéré

On ajoute lentement 30 g (0,30 mole) de cyclohexanone diluée par son volume d'éther anhydre à 15 g de $AlLiH_4$ en suspension dans 300 cm^3 d'éther anhydre. L'addition terminée, on porte au reflux pendant 2 heures 30. On hydrolyse ensuite par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10% ; la phase éthérée est séparée par décantation et l'on relargue les eaux mères par du chlorure de sodium ; on extrait celles-ci à l'éther. Par fractionnement, on récupère 24 g de cyclohexanol (rendement 80%) deutéré à 45% (étalon interne : benzène. Interprétation de l'ensemble des signaux relatifs aux protons du cycle cyclanique).

δ- Préparation du chlorure de cyclohexyle deutéré

La méthode utilisée procède selon le schéma réactionnel suivant :



Expérimentalement, la réaction est réalisée en deux étapes :

- synthèse du méthoxycyclohexane
- synthèse du chlorure de cyclohexyle

- Synthèse du méthoxycyclohexane deutéré -

En atmosphère anhydre, on verse goutte à goutte 10 g (0,1 mole) de cyclohexanol deutéré dans une suspension de 5,85 g (0,15 mole) d'amidure de sodium dans 100 cm^3 d'éther anhydre ; l'addition achevée, on porte le mélange au reflux de l'éther jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac (2 heures environ). On ajoute alors goutte à goutte au reflux de l'éther 18,9 g (0,15 mole) de sulfate de méthyle fraîchement distillé, puis le mélange est maintenu en température pendant 3 heures 30.

On hydrolyse enfin par 100 cm^3 d'une solution aqueuse d'ammoniaque environ 4 N ; la phase éthérée est lavée à l'eau, puis par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10% et pour terminer à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche sur sulfate de sodium ; par fractionnement, on recueille 9,2 g (rendement 81%) de méthoxycyclohexane deutéré (Eb_{768} : 131° ; n_D^{20} :

1,4311 ; taux de deutération : 45% avec le benzène pour étalon interne).

= Synthèse du chlorure de cyclohexyle deutéré

A l'abri de l'humidité, on ajoute goutte à goutte en agitant énergiquement 7 g (0,061 mole) de méthoxycyclohexane deutéré au mélange constitué de 5,25 g (0,066 mole) de chlorure d'acétyle et de 1,65 g (0,0121 mole) de chlorure de zinc anhydre. En fin d'addition on chauffe le milieu réactionnel à 65° pendant une heure. On obtient une solution brunâtre que l'on entraine à la vapeur. Les produits récupérés sont extraits à l'éther et la phase éthérée séchée sur sulfate de sodium. On isole par distillation 5 g (rendement 71%) de chlorure de cyclohexyle deutéré (Eb_{30} : 50° ; n_D^{20} : 1,4615 ; taux de deutération 45%).

A partir de ce chlorure de cyclohexyle deutéré, on prépare le magnésien selon la méthode classique.

b- Action sur le tétrachlorure de germanium

Dans nos conditions expérimentales, on fait agir 2 g (0,009 mole) de tétrachlorure de germanium dilué dans 5 cm^3 d'éther anhydre sur 0,065 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium deutéré en solution dans l'éther. On poursuit la manipulation de manière habituelle. En fin d'expérience, on récupère :

- 1,8 g de chlorure de tricyclohexylgermanium (rendement 56%).
- 0,85 g de tricyclohexylgermane (rendement 29%). Les spectres infrarouges de cet échantillon ne présentent aucune des bandes caractéristiques du vibrateur Ge-D, mais uniquement celles

du vibrateur Ge-H.

Il y a donc lieu de rejeter tout mécanisme mettant en jeu l'hydrogène en β de l'organomagnésien ; nous apportons par ailleurs la confirmation que le triorganogermane prend bien naissance après hydrolyse du milieu réactionnel.

2- Action des organomagnésiens sur les halogénures du germanium divalent

Les halogénures germaneux sont d'accès malaisé à l'exception de l'iodure GeI_2. Le chlorure $GeCl_2$, au sujet duquel les références sont assez nombreuses (58 à 68), n'a été décrit à notre connaissance qu'une seule fois avec précision (64) et encore sans que soient mentionnées les quantités de substance mises en jeu ; thermiquement très instable, il est le plus souvent non stoechiométrique et présente un défaut de chlore même à température ordinaire ; la difficulté d'obtention de ce composé, sa grande réactivité (il est spontanément décomposé par l'oxygène de l'air, par l'eau et par la majorité des réactifs mis en sa présence), son instabilité thermique nous ont amenés, avant d'entreprendre sa synthèse, à réaliser celle de l'iodure germaneux, d'accès plus facile.

Nous avions l'espoir que l'action de GeI_2 vis à vis des organomagnésiens nous permettrait de prévoir celle du chlorure germaneux et par là même de justifier le mécanisme de formation du magnésien germanié R_3GeMgX à partir de $GeCl_2$. Les résultats encourageants mais non décisifs de ces expériences nous ont conduit à préparer du chlorure germaneux et à étudier son action sur les organomagnésiens. Nous verrons que ces tentatives se sont révélées fructueuses ; nous montrerons en par-

ticulier que le chlorure de cyclohexylmagnésium réagit sur $GeCl_2$ pour produire une certaine quantité de tricyclohexylgermane et ce, uniquement après hydrolyse du milieu réactionnel, cette réaction ne s'accompagnant pas de la formation de carbure insaturé comme c'est le cas à partir de $GeCl_4$.

On peut donc penser que le processus d'élaboration du magnésien germanié mettant en jeu le passage par le chlorure germaneux constitue une représentation valable des faits expérimentaux.

a- Iodure germaneux GeI_2

α- Préparation

L'iodure germaneux GeI_2 s'obtient facilement selon deux voies différentes soit à partir du tétrahalogénure GeI_4 (69) soit à partir du sulfure de germanium divalent GeS (70).

Jusqu'à présent, le second procédé était compliqué par la préparation laborieuse du sulfure germaneux ; une nouvelle méthode de synthèse particulièrement commode de ce dérivé, mise au point au laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux (71), que nous rappelons ci-dessous, nous a incité à le choisir comme matière première.

- Synthèse du sulfure germaneux

Nous avons obtenu GeS directement à partir des éléments selon :

$$Ge + S \xrightarrow{900°} GeS$$

Dans un tube "VYCOR" (diamètre 13mm, épaisseur 1,18mm) on verse un mélange très homogène constitué de 6,00 g (0,082 at) de germanium pulvérulent très pur et 2,65 g de fleur de soufre. Le tube est scéllé sous vide et porté lentement à 900°, température que l'on maintient pendant 48 heures. Après refroidissement, on récupère 8 g de GeS très pur (rendement : 93%). Ce composé se présente sous l'aspect de jolis cristaux noirs facilement clivables ; pulvérulent, il est opaque et se dissout rapidement dans les solutions alcalines diluées et chaudes ; à l'inverse de GeS_2, GeS est difficilement soluble dans l'ammoniaque. Le spectre de rayons X effectué sur un échantillon de poudre est comparable en tous points à celui établi par SHIMASAKI et WADA (72).

- Synthèse de l'iodure germaneux

Elle consiste à traiter le sulfure germaneux par un excès d'acide iodhydrique concentré suivant :

$$GeS + 2\ HI \longrightarrow GeI_2 + H_2S$$

On verse 10 g de sulfure germaneux en poudre très fine dans une fiole à vide de 250 cm^3 surmontée d'une ampoule à brome contenant, sous atmosphère d'hélium, 125 g (80 cm^3) d'acide iodhydrique à 57% (d = 1,7) incolore ; la tubulure latérale de la fiole à vide est reliée à deux barboteurs, l'un vide, l'autre rempli de CCl_4 anhydre ; ce dernier est clos par une soupape constituée d'un tube de feuille anglaise fermé à son extrêmité et dans lequel on a réalisé une fente transversale très fine. On ajoute rapidement l'acide iodhydrique et l'ensemble est porté au bain-marie à 100° pendant environ 30 minutes en agitant énergiquement de temps en temps. On observe un dégagement rapide d'hydrogène sulfureux tandis que la coloration du milieu réactionnel

évolue du brun noir au jaune orangé. On filtre ensuite rapidement sur coton de verre la phase liquide surnageante. Le précipité est joint à la phase solide restée dans la fiole à vide et l'ensemble est maintenu à l'abri de l'air, à une température toujours supérieure à +10°. Par refroidissement précipite un solide brun orange que l'on sépare par filtration.

Ce filtrat est rassemblé dans la fiole à vide que l'on porte à nouveau à 100° pour décrire un cycle identique au précédent. Au bout de trois ou quatre cycles, on recueille une trentaine de grammes de GeI_2 souillé par l'acide iodhydrique et par de faibles quantités de GeI_4. On élimine ces deux impuretés par chauffage à 100° sous vide (1mm) pendant deux heures.

En fin d'expérience, on recueille 19 g (rendement 65%) de GeI_2 pur. Ce dérivé se présente sous la forme de paillettes jaune d'or qui s'hydrolysent lentement à l'air.

Analyse GeI_2	Calc.%	Ge	22,23	I	77,77
	Tr.		22,59		77,40

Remarque :

Pour GeI_2 et $GeCl_2$ les méthodes de dosage des halogènes et du germanium ont été modifiées de la manière suivante :

Halogènes

L'échantillon est traité par 10 cm^3 de soude N, puis par quelques gouttes d'eau oxygénée à 110 volumes jusqu'à dissolution totale du composé (60). Par excès d'eau oxygénée, il peut apparaître un précipité blanc que l'on élimine par l'addition de nouvelles quantités de soude. On procède ensuite de manière habituelle (neutralisation par l'acide nitrique, dosage

en retour du nitrate d'argent en excès par le sulfocyanure d'ammonium en présence d'alun de fer comme indicateur coloré). Nous avons vérifié chaque fois sur un mélange test que l'eau oxygénée n'était pas susceptible de perturber les dosages.

Germanium

La prise d'essai est traitée à froid par 0,5 cm^3 d'eau oxygénée à 20 volumes, puis lentement par H_2O_2 à 110 volumes ; il y a départ d'halogène. La réaction terminée, le mélange est évaporé au bain de sable pour parachever l'attaque, puis calciné à poids constant.

β- Action sur le chlorure de cyclohexylmagnésium

Nous avons réalisé deux expériences, l'une uniquement dans l'éther, l'autre en présence de tétrahydrofurane ; nous ne décrirons que la seconde, les résultats étant identiques mais moins nets dans le premier cas.

A 0,21 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium en solution éthérée, on ajoute sous atmosphère d'hélium 10 g (0,03 mole) de GeI_2 en suspension dans 50 cm^3 de tétrahydrofurane. L'addition est exothermique et le milieu réactionnel prend une coloration jaune brun. On porte ensuite le mélange au reflux pendant sept heures. Il apparait un abondant précipité. On hydrolyse l'ensemble d'abord à l'eau glacée puis par une solution aqueuse d'acide sulfurique à 10% et l'on achève la manipulation à la manière habituelle. On obtient finalement une solution éthérée jaune orange dont on élimine les fractions légères (éther, tétrahydrofurane, cyclohexane) par distillation. Il reste une masse visqueuse de couleur orange-rouge ; son spectre infrarouge présente une faible bande ν (GeH) caractéristique du tricyclohexylgermane.

Un essai de fractionnement provoque la décomposition avec prise en masse du mélange à séparer. On récupère en fin d'expérience 6,2 g de résidus solides rouge-brun.

La présence encourageante de petites quantités de triorganogermane, trop faibles cependant pour être isolées et ainsi nous permettre de justifier le mécanisme de formation du magnésien germanié à partir d'un dérivé du germanium divalent, nous a conduit à mettre en oeuvre la synthèse du chlorure germaneux dans le dessein d'en étudier l'action vis à vis des organomagnésiens.

b- Chlorure germaneux $GeCl_2$

α- Préparation

La synthèse du chlorure germaneux la plus souvent envisagée procède de la décomposition thermique du trichlorogermane $HGeCl_3$ ou de son éthérate $2(C_2H_5)_2O,HGeCl_3$:

$$HGeCl_3 \longrightarrow HCl + GeCl_2$$

Nous avons du renoncer à ce mode de préparation afin d'éviter les traces de trichlorogermane pouvant subsister qui conduirait naturellement à la formation de triorganogermane par réaction magnésienne.

$$HGeCl_3 + 3\ RMgX \longrightarrow R_3GeH + 3[MgXCl]$$

Nous avons plutôt utilisé l'action réductrice du triéthylgermane $(C_2H_5)_3GeH$ vis à vis du tétrachlorure de germanium décrite par SATGE (73).

Etant donné la grande réactivité du chlorure germaneux, toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'hélium et les transvasements en caisson étanche en pression d'hélium.

Dans une fiole à vide, on ajoute 13,7 g (0,064 mole) de tétrachlorure de germanium à 41,4 g (0,256 mole) de triéthylgermane. La réaction s'amorce dès la température ordinaire avec apparition d'un très fin précipité blanc-jaune clair de chlorure germaneux que l'on récupère par filtration soigneuse. Le filtrat, chauffé légèrement (30-35°), laisse précipiter lentement une nouvelle quantité de $GeCl_2$, dont la coloration évolue du jaune clair au jaune orangé. On filtre de nouveau et l'on fait subir au filtrat le même traitement.

Après un grand nombre de cycles identiques, on obtient finalement 8 à 9 g de chlorure germaneux que l'on lave au chloroforme anhydre (chloroforme R.P. séché sur sulfate de sodium puis sur alumine activée) afin de le débarasser de toute trace de triéthylgermane.

Analyse $GeCl_2$	Calc.%	Ge 50,56	Cl 49,44
	Tr.	54,49	39,76

D'après ces dosages, on constate, comme le mentionnent effectivement la plupart les auteurs, la non stoechiométrie du composé obtenu (la formule brute serait : $GeCl_{1,49}$). Ce défaut en chlore, dont l'origine provient de l'instabilité du chlorure germaneux, va en s'accusant dans le temps, même à température ordinaire (un dosage d'halogène effectué deux jours après le précédent ne fournit plus que 35,81% de chlore).

Par élévation de température, le précipité de chlorure germaneux évolue vers le germanium métallique qui se

dépose en miroir sur les parois du tube à essai.

β- Action sur le chlorure de cyclohexylmagnésium

Sur le chlorure germaneux fraîchement préparé, nous avons réalisé deux séries d'expériences :

Dans un premier temps nous avons fait agir un excès d'organomagnésien afin de mettre en évidence les produits de la réaction ; la présence parmi ceux-ci de tricyclohexylgermane nous a conduit, dans un deuxième temps, à étudier le stade de formation de ce triorganogermane en utilisant la technique d'analyse permanente du milieu réactionnel par spectrographie infrarouge que nous avons mise au point et décrite précédemment.

Première expérience

En atmosphère d'hélium, on ajoute lentement 2,8 g (0,019 mole) de chlorure germaneux pulvérulent à 0,14 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium en solution éthérée. La réaction est légèrement exothermique et le mélange prend une coloration brun rouge que l'on laisse évoluer pendant deux heures à température ordinaire.

On hydrolyse ensuite par de l'eau glacée puis à l'aide d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 10%. Par filtration, on récupère 1,5 g de précipité brun infusible, soluble à chaud dans le chloroforme et dans le tétrachlorure de carbone. Recristallisé à partir de ce dernier, il fournit environ 1 g d'un solide jaune analogue à ceux décrits par GLOCKLING et HOOTON (56). Infusible, ce composé présente en spectrographie infrarouge les bandes caractéristiques du cycle cyclohexanique.

La phase éthérée obtenue après l'hydrolyse est

séchée sur sulfate de sodium, puis fractionnée. En tête on élimine le solvant puis le cyclohexanone provenant de l'hydrolyse de l'excès d'organomagnésien. On note l'absence de cyclohexène. On recueille ensuite successivement :

1- Eb_{26} : 53-54° m = 0,5 g

2- $Eb_{0,3}$: 35-36° m = 0,3 g

3- $Eb_{0,3}$: 145-146° m = 0,4 g

4- Résidus indistillables m = environ 1 g

Les fractions 1 et 2 sont respectivement du chlorure de cyclohexyle et du cyclohexanol.

La fraction 3 est du tricyclohexylgermane identifié par son spectre infrarouge (bandes caractéristiques du vibrateur Ge-H).

Les résidus forment une masse compacte de couleur rouge sombre renfermant encore une certaine quantité de tricyclohexylgermane.

Ainsi note-t-on par action d'un organomagnésien sur le chlorure germaneux la formation de triorganogermane sans que l'on isole parallèlement le carbure insaturé correspondant au groupe organique de l'organomagnésien comme c'est le cas à partir de $GeCl_4$.

Il y a donc lieu de supposer que :

1- Le chlorure germaneux peut être envisagé à juste titre comme intermédiaire de réaction.

2- Le carbure insaturé prend naissance à un stade antérieur et par exemple par réaction directe du magnésien carboné sur le

tétrachlorure de germanium.

$$GeCl_4 + 2\ RMgX \longrightarrow GeCl_2 + R(+H) + R(-H) + 2\ [MgXCl]$$

Nous allons vérifier maintenant que le triorganogermane obtenu à partir de $GeCl_2$ prend bien naissance après hydrolyse du milieu réactionnel.

Deuxième expérience

Nous avons utilisé la même technique et le même appareillage que pour les expériences analogues décrites précédemment à partir des chlorures de triorganogermanium ou du tétrachlorure de germanium (ballon réactionnel soigneusement maintenu à l'abri de l'humidité et relié en permanence à une cellule infrarouge).

La manipulation est effectuée à partir de 3,2 g (0,022 mole) de chlorure germaneux pulvérulent et de 0,15 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium dont l'éther de préparation a été partiellement remplacé par 80 cm^3 d'heptane anhydre.

On réalise la condensation de manière identique à celle de la première expérience ; on enregistre le spectre infrarouge du milieu réactionnel ; celui-ci est ensuite hydrolysé par 10 cm^3 d'eau glacée et le spectre de la fraction organique enregistré.

Les résultats sont rassemblés figure VIII.

Nous avons bien entendu vérifié que les produits de réaction, tant par leur abondance que par leur nature, étaient les mêmes que lors de la précédente expérience.

L'examen des spectres montre que le triorganogermane n'est observé qu'après hydrolyse. Cette analogie avec

les données expérimentales acquises à partir de $GeCl_4$ permet de penser que le processus d'obtention du magnésien germanié met bien en jeu le passage par un composé du germanium divalent.

3- Mécanisme de formation du magnésien germanié

L'ensemble des expériences précédentes a montré que :

a- le chlorure germaneux conduit, par action des organomagnésiens, au triorganogermane correspondant, uniquement après hydrolyse du milieu réactionnel et sans qu'il se forme parallèlement de carbure insaturé.

b- un organomagnésien β deutéré réagit sur le tétrachlorure de germanium pour donner du triorganogermane à l'exclusion de triorganogermane deutéré R_3GeD comme l'exigerait un mécanisme par transfert électronique concerté.

La convergence de ces résultats est en faveur du mécanisme mettant en jeu l'intervention du chlorure germaneux comme intermédiaire de réaction ; nous proposons le schéma suivant :

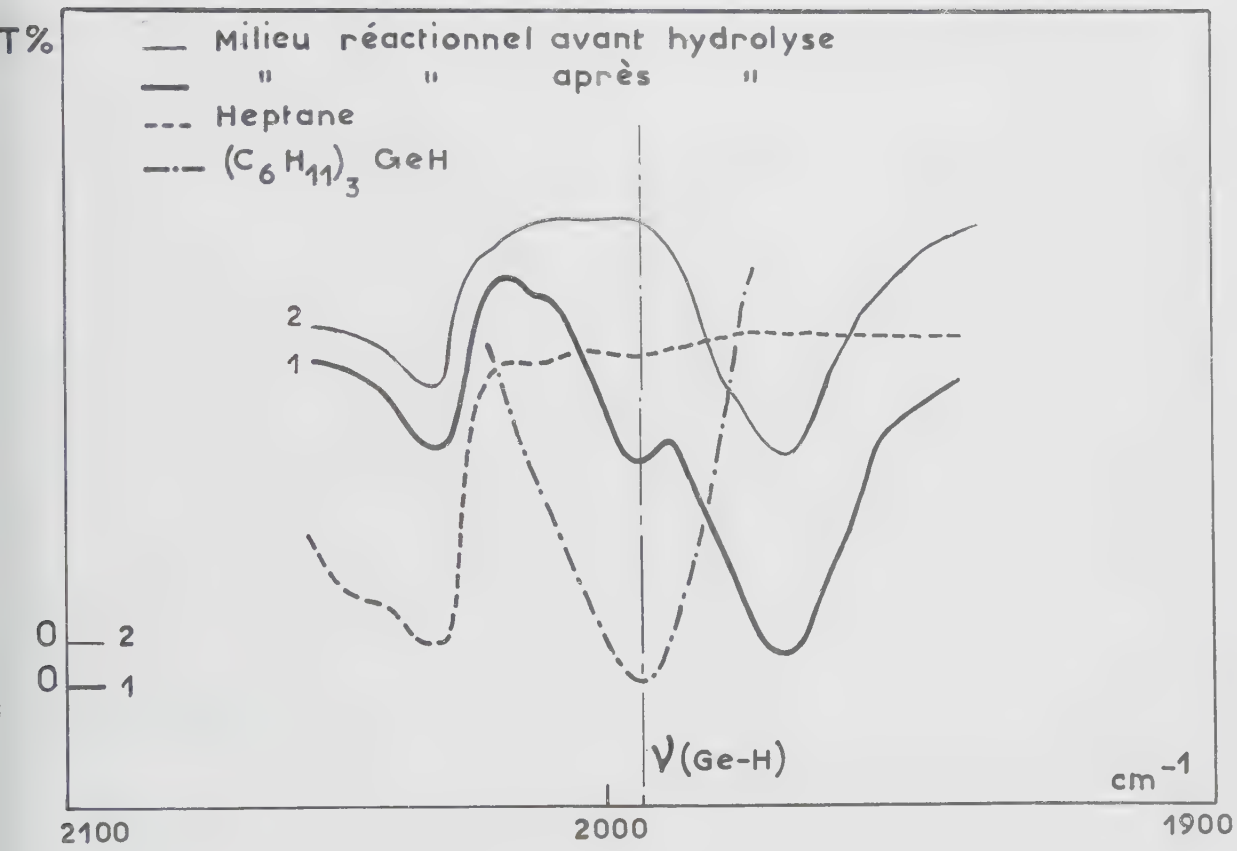
(1) $GeCl_4 + 2\ RMgX \longrightarrow GeCl_2 + R(+H) + R(-H) + 2\,[MgXCl]$

(2) $GeCl_2 + 2\ RMgX \longrightarrow GeR_2 + 2\,[MgXCl]$

(3) $GeR_2 + RMgX \longrightarrow R_3GeMgX$

Pour ce qui est des étapes 2 et 3, une autre possibilité est offerte : en effet, en série carbonée, NORMANT et VILLIERAS (74) interprètent l'action des organomagnésiens sur les

Figure VIII



Etude spectrographique dans la région des 2000 cm^{-1} de la formation de la liaison Ge-H à partir de $GeCl_2$

dérivés tétrahalogénés $X_nCX'_{4-n}$ en faisant intervenir des carbènes dihalogénés selon :

$$RCH_2MgX + CX_4 \longrightarrow RCH_2X + MgX_2 + CX_2$$

$$RCH_2MgX + CX_2 \longrightarrow RCH_2CX_2MgX$$

Par analogie, on peut envisager un autre mécanisme :

$$GeCl_4 + 2\ RMgX \longrightarrow GeCl_2 + R(+H) + R(-H) + 2\left[MgXCl\right]$$

$$GeCl_2 + 2\ RMgX \longrightarrow R(Cl_2)GeMgX$$

$$R(Cl_2)GeMgX + 2\ RMgX \longrightarrow R_3GeMgX + 2\left[MgXCl\right]$$

Cependant, il semble que la réactivité des halogènes liés au germanium, beaucoup plus importante que dans le cas des dérivés homologues carbonés, soit en faveur du premier mécanisme.

III- CONCLUSIONS

En résumé, dans nos conditions expérimentales, l'action des organomagnésiens envisagés sur le tétrachlorure de germanium peut être schématisée par les réactions suivantes :

(a) $GeCl_4 + 3\ RMgX \longrightarrow R_3GeCl + 3\left[MgXCl\right]$

(b) $GeCl_4 + 2\ RMgX \longrightarrow GeCl_2 + R(+H) + R(-H) + 2\left[MgXCl\right]$

(c) $GeCl_2 + 3\ RMgX \longrightarrow R_3GeMgX + 2\left[MgXCl\right]$

(d) $R_3GeMgX + H_2O \longrightarrow R_3GeH + \frac{1}{2}\ MgX_2 + \frac{1}{2}\ Mg(OH)_2$

(e) $RMgX + H_2O \longrightarrow R(+H) + \frac{1}{2} MgX_2 + \frac{1}{2} Mg(OH)_2$

L'ensemble de ces équations rend compte :

1- De la nature des produits isolés : R_3GeCl, R(+H), R(-H) R_3GeH.

2- Du processus de formation du triorganogermane : mise en évidence liée à l'hydrolyse du milieu réactionnel.

3- De l'action des organomagnésiens sur le chlorure germaneux.

4- De l'importance du sens d'addition des réactifs.

5- De la nécessité d'opérer en présence d'un excès d'organomagnésien : R_3GeH ne s'observe expérimentalement que pour un rapport $\frac{RMgX}{GeCl_4}$ supérieur à 2.

La formation de la liaison Ge-Mg semble résulter de la compétition, au niveau du tétrachlorure de germanium entre la réaction classique de substitution (a) et la réaction inhabituelle de passage de la valence IV à la valence II du germanium (b).

On peut penser que plus (a) sera défavorisée, plus intenses se manifesteront les phénomènes concurrentiels engendrés par (b) ; ceci se produira en particulier :

- avec les organomagnésiens à groupes organiques encombrants : $isoC_3H_7$, C_5H_9, C_6H_{11}, etc...
- par abaissement de la température de réaction.

Ces remarques vont bien dans le sens des résultats expérimentaux.

TROISIEME PARTIE

SUR L'OBTENTION DIRECTE DE LA LIAISON Ge-Mg

CHAPITRE I

SYNTHESE DIRECTE DE LA LIAISON Ge-Mg

I- RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Nous avons vu que bien peu d'essais relatifs à la synthèse directe de la liaison Ge-Mg ont été décrits. Rappelons pour mémoire la tentative infructueuse rapportée par SEYFERTH (41) concernant la préparation du chlorure de triméthylgermylmagnésium $(CH_3)_3GeMgCl$ par action du magnésium sur le chlorure de triméthylgermanium. De même GILMAN et GEROW (40) ne parviennent pas à synthétiser le bromure de triphénylgermylmagnésium $(C_6H_5)_3GeMgBr$ à partir du triphénylgermane et des bromures de n-butyl ou d'allylmagnésium.

Pourtant, en utilisant comme solvant le tétrahydrofurane, GILMAN et ZUECH (44) reprennent la réaction précédente et montrent l'aptitude du bromure d'allylmagnésium à métaller le triphénylgermane ; le bromure de n-butylmagnésium par contre est sans effet.

Malgré ces résultats peu encourageants, trois faits nous ont amenés à tenter la synthèse de la liaison Ge-Mg directement à partir des chlorures de triorganogermanium. Ce sont:

1° La mise en évidence en 1961 par TAMBORSKI et SOLOSKI (48) d'un composé à liaison Sn-Mg par action du magnésium sur le chlorure de triphénylétain en solution dans le tétrahydrofurane. Rappelons le mécanisme proposé pour rendre compte du détail expérimental de la réaction :

$$2\ (C_6H_5)_3SnCl + Mg \xrightarrow[C_2H_5Br]{T.H.F.} (C_6H_5)_6Sn_2 + MgCl_2$$

$$(C_6H_5)_6Sn_2 + Mg \xrightarrow[C_2H_5Br]{T.H.F.} \left[(C_6H_5)_3Sn\right]_2Mg$$

2° L'obtention par GILMAN et ses collaborateurs (75) du triphénylgermyllithium $(C_6H_5)_3GeLi$ à partir du lithium et des halogénures de triphénylgermanium dans le tétrahydrofurane. Selon TAMBORSKI et ses collaborateurs (76), le processus en serait le suivant :

$$(C_6H_5)_3GeCl + 2\ Li \longrightarrow (C_6H_5)_3GeLi + LiCl$$

$$(C_6H_5)_3GeLi + (C_6H_5)_3GeCl \longrightarrow (C_6H_5)_6Ge_2 + LiCl$$

$$(C_6H_5)_6Ge_2 + 2\ Li \longrightarrow 2\ (C_6H_5)_3GeLi$$

3° Nos résultats concernant l'action des organomagnésiens sur le tétrachlorure de germanium qui ont démontré l'existence de composés à liaison Ge-Mg et établi leur préparation par une voie détournée.

II- MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE ET MECANISME

Nous avons mis en présence du magnésium et du

chlorure de triphénylgermanium dans un milieu fortement dissociant l'hexaméthylphosphotriamide plus couramment appelé hexamétapol ou H.M.P.T. : $O=P\left[N(C_2H_5)_2\right]_3$. Ce composé aprotonique et polaire est bien connu depuis les travaux de NORMANT et de ses collaborateurs (77 à 80). Très bon solvant, l'hexamétapol présente une liaison phosphore-oxygène fortement polarisée selon $P \longrightarrow O$; aux quatre liaisons σ du phosphore se superpose une liaison π non localisée diminuant légèrement le caractère ionique mais laissant sur l'oxygène une forte densité électronique (81) ; les trois atomes d'azote, par leur caractère donneur, contribuent à l'apport d'électrons sur le phosphore (82). Le H.M.P.T. est considéré à l'heure actuelle comme l'un des meilleurs solvants pour les réactions de métallation. Notons, en particulier, que NORMANT et ses collaborateurs (83) ont réussi très récemment à métaller dans d'excellentes conditions (durée 1 heure) l'hexaphényldigermane directement par le potassium en milieu H.M.P.T. ; GILMAN et GEROW (84), n'y étaient parvenus dans le tétrahydrofurane qu'avec l'alliage sodium-potassium au bout d'un temps très long (durée 27 heures).

Avant d'envisager l'action du magnésium vis à vis du chlorure de triphénylgermanium, il nous a fallu réaliser la synthèse de ce dernier. Le moyen d'accès le plus facile est de préparer le tétraphénylgermanium puis d'effectuer la redistribution des groupes phényles avec les atomes de chlore du tétrachlorure de germanium en présence de chlorure d'aluminium.

A- Préparation du tétraphénylgermanium

Le tétraphénylgermanium ne s'obtient avec d'excellents rendements que par l'intermédiaire des organolithiens.

Nous avons fait agir 471 g (3 moles) de bromo-

benzène sur 45 g (6,4 atomes-gramme) de lithium préalablement granulé et placé en suspension dans 300 cm^3 d'éther anhydre. L'addition du bromobenzène s'effectue au reflux de l'éther. On maintient ensuite le mélange à cette même température pendant deux heures. On ajoute alors 65 g de tétrachlorure de germanium en solution dans 100 cm^3 de toluène anhydre. En fin d'addition, on élimine par chauffage la majeure partie de l'éther que l'on remplace par un égal volume de toluène anhydre et l'on porte le milieu réactionnel au reflux pendant 10 heures.

Après hydrolyse par une solution aqueuse d'acide sulfurique à 10%, on récupère 95 g de tétraphénylgermanium (rendement : 83%) que l'on purifie par sublimation (F : 233-234°)

B- Préparation du chlorure de triphénylgermanium

La réaction a été décrite avec grande précision par RIJKENS et VAN DER KERK (85). Selon ces auteurs, l'équation de la réaction est la suivante :

$$0{,}49\ GeCl_4 + 1{,}66\ (C_6H_5)_4Ge \xrightarrow{0{,}2\ AlCl_3} 0{,}05\ GeCl_4 + 1{,}80\ (C_6H_5)_3GeCl$$

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et protégé de l'humidité, on verse 63,2 g (0,166mole) de tétraphénylgermanium, 10,5 g (0,049 mole) de tétrachlorure de germanium et 2,67 g (0,02 mole) de chlorure d'aluminium finement broyé. Le mélange est porté à 120° pendant 7 heures. Le reflux de $GeCl_4$ cesse progressivement et le milieu réactionnel prend une couleur brune. Après refroidissement, on obtient 75 g de produit que l'on recristallise trois fois dans l'éther anhydre. On récu-

père ainsi 59 g (rendement par rapport à l'équation précédente : 97%) de chlorure de triphénylgermanium. (F : 116-117° ; Ge% : Calc. 21,40 ; Tr. 20,86).

C- Synthèse directe de la liaison Ge-Mg

On équipe un ballon de Grignard à cinq tubulures avec une agitation mécanique, un réfrigérant, un puits thermométrique et deux ampoules à brome, l'ensemble protégé de l'humidité et sous atmosphère d'hélium. Dans le ballon on introduit 4 g (0,16 atome-gramme) de magnésium pulvérulent préalablement dégraissé et séché. La première ampoule contient 0,8 g (0,005 mole) d'iodure d'éthyle en solution dans 10 g d'hexaméthylphosphotriamide (H.M.P.T.) (solution 1), la seconde 10 g (0,029 mole) de chlorure de triphénylgermanium dans 40 g de H.M.P.T. (solution 2). On ajoute au magnésium la solution n°1 et le milieu réactionnel est porté à 60°C jusqu'à coloration brune. La solution n°2 est versée à son tour et l'ensemble chauffé vers 60°C pendant une vingtaine de minutes ; la réaction démarre alors (avec échauffement très net) et s'entretient d'elle-même tandis qu'apparaît un précipité jaune clair. A ce stade, le test de GILMAN (86) est négatif, et l'étude d'une partie aliquote du milieu réactionnel permet d'isoler après recristallisation dans le chloroforme 2,3 g d'hexaphényldigermane $(C_6H_5)_6Ge_2$ (rendement 76%).

On poursuit alors le chauffage pendant trois heures ; le milieu réactionnel prend une coloration gris-vert et le test de GILMAN devient positif. On hydrolyse par 40 cm^3 d'eau et après essorage, extraction à l'éther et séchage des phases éthérées sur sulfate de sodium, on fractionne le mélange par distillation. Dans une première étape, l'éther puis l'H.M.P.T. ($Eb_{0,1}$: 74-75°C) sont distillés. On recueille ensuite successivement :

Fraction 1 : $Eb_{0,1}$: 150-158°C m = 0,9 g

Fraction 2 : $Eb_{0,1}$: 158-159°C m = 5,3 g

Fraction 3 : $Eb_{0,1}$: 159-168°C m = 1,2 g

Apparemment la distillation s'accompagne d'une décomposition des produits.

Fraction 4 : Queues de distillation m = 2,1 g

La fraction 2 cristallise lentement (F : 36-38°C ; après recristallisation dans le méthanol : F : 40-41°C) ; son spectre infrarouge dans le chloroforme est identique à celui fourni par WEST (19) pour le triphénylgermane $(C_6H_5)_3GeH$ et présente ainsi que l'indiquent CROSS et GLOCKLING (15) deux bandes intenses vers 2137 et 709 cm^{-1} correspondant respectivement à ν (Ge-H) et δ (Ge-H) (rendement en $(C_6H_5)_3GeH$ par rapport au $(C_6H_5)_3GeCl$: 60%).

La fraction 4 traitée par le chloroforme laisse déposer 1,3 g de cristaux blancs (F : 190-192°C) ; par sublimation vers 200°C sous 0,2 mmHg, on recueille 0,9 g d'un solide qui, recristallisé dans le mélange chloroforme-acide acétique glacial est identifié au tétraphénylgermane $(C_6H_5)_4Ge$ (F : 232-233°C). Ce composé trouve son origine dans une réaction de dégradation déjà signalée par JOHNSON et ses collaborateurs lors de la distillation du triphénylgermane (18).

Ainsi, par action directe du magnésium sur un chlorure de triorganogermanium, nous avons synthétisé successivement l'hexaorganodigermane puis le triorganogermane correspondant ; il y a donc tout lieu de penser que nous avons obtenu la formation transitoire d'un composé à liaison Ge-Mg confirmant ainsi l'existence de ce réactif mis en évidence par une autre voie.

Le mécanisme que l'on peut avancer, par analogie aux observations effectuées d'une part avec les métaux alcalins en série des composés organiques du silicium (75) et du germanium (76), d'autre part avec le magnésium en chimie organostannique (48) est le suivant :

$$(a)\quad 2(C_6H_5)_3GeCl + Mg \xrightarrow{H.M.P.T.} (C_6H_5)_6Ge_2 + MgCl_2$$

$$(b)\quad (C_6H_5)_6Ge_2 + Mg \xrightarrow{H.M.P.T.} \left[(C_6H_5)_3Ge\right]_2Mg$$

$$(c)\quad \left[(C_6H_5)_3Ge\right]_2Mg + 2\,H_2O \xrightarrow{H.M.P.T.} 2\,(C_6H_5)_3GeH + Mg(OH)_2$$

Bien qu'il ne soit pas encore possible d'analyser le rôle exact du solvant au sein du milieu réactionnel, remarquons toutefois que :

1- En solution éthérée, il ne nous a jamais été possible de réaliser l'étape (a) ; on récupère alors quantitativement le chlorure de triphénylgermanium.

2- NORMANT et ses collaborateurs (83) ont montré que l'hexamétapol dissout les métaux alcalins pour donner un ion radical selon :

$$O = P \lesssim \; + M \rightleftharpoons M^+ \; (O \doteq P \lesssim)^-$$

Cet ion radical est susceptible d'agir sur certaines molécules A-B avec formation d'un radical et d'un ion :

$$A\text{-}B + M^+ \; (O \doteq P \lesssim)^- \rightleftharpoons A^\bullet + B^-M^+ \; + O = P \lesssim$$

Le radical A peut se doubler comme dans la réaction de WURTZ :

$$2\;A\text{-}B + 2\;M \longrightarrow A\text{-}A + 2\;BM$$

On peut imaginer qu'il en est de même avec le magnésium :

$$2\ O{=}P\lesssim\ +\ Mg \rightleftharpoons Mg^{++}\ (O{=}P\lesssim\ )_2^{=}$$

$$2\ (C_6H_5)_3GeCl + Mg^{++}\ (O{=}P\lesssim\ )_2^{=} \rightleftharpoons 2\ (C_6H_5)_3Ge^{\bullet} + Cl_2{}^{=}Mg^{++}$$

$$+\ 2\ O{=}P\lesssim$$

$$2\ (C_6H_5)_3Ge \longrightarrow (C_6H_5)_6Ge_2$$

Lorsque tous les atomes de chlore ont été consommés, on a alors :

$$(C_6H_5)_6Ge_2 + Mg^{++}\ (O{=}P\lesssim\ )_2^{=} \rightleftharpoons \left[(C_6H_5)_6Ge\right]_2Mg + 2\ O{=}P\lesssim$$

En résumé, bien qu'il soit encore prématuré de préciser le mécanisme de la réaction, il semble que pour la première fois nous ayons mis en évidence par synthèse directe la formation d'un magnésien germanié. Ce composé semble être un magnésien symétrique alors que par action des organomagnésiens sur le tétrachlorure de germanium, la formation d'un réactif dissymétrique peut être envisagée. Cependant la complexité de l'établissement de ce type de structure est telle, comme le montrent les études concernant les organomagnésiens, qu'il est impossible sur ces quelques données expérimentales, de prendre plus avant position.

CHAPITRE II

SUR LA REACTIVITE DE LA LIAISON Ge-Mg

Après avoir réalisé par deux voies différentes la synthèse de la liaison Ge-Mg, nous avons envisagé sa réactivité, apportant ainsi une confirmation supplémentaire à son existence. Nous avons fait agir des dérivés à halogène mobile (chlorure de benzyle, chlorure d'allyle) sur le milieu réactionnel provenant de la condensation tétrachlorure de germanium-organomagnésiens.

Les expériences suivantes ont été effectuées :

$$(C_6H_{11})_3GeMgCl + C_6H_5CH_2Cl \longrightarrow (C_6H_{11})_3GeCH_2C_6H_{11} + MgCl_2$$

$$(isoC_3H_7)_3GeMgCl + CH_2{=}CH{-}CH_2Cl \longrightarrow (isoC_3H_7)_3GeCH_2{=}CH{-}CH_2 + MgCl_2$$

Les benzyltricyclohexylgermanium et allyltriisopropylgermanium ont été isolés et caractérisés.

I- ACTION DU CHLORURE DE BENZYLE

On fait agir 15 g (0,07 mole) de tétrachlorure de

germanium en solution dans 50 cm^3 d'éther anhydre sur 0,49 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium à 4°C selon le mode opératoire précédemment décrit lors de l'obtention du tricyclohexylgermane. On ajoute alors au milieu réactionnel 38 g (0,3 mole) de chlorure de benzyle fraîchement distillé. Il se produit une réaction lente à froid tandis qu'apparaît un abondant précipité. La condensation terminée, on chauffe l'ensemble environ 30 minutes au reflux de l'éther, puis on hydrolyse par 50 cm^3 d'eau glacée. La réaction est vive.

Après essorage, le précipité est dissous dans une solution d'acide sulfurique à 10% ; l'ensemble, extrait à l'éther, est décanté ; les phases éthérées réunies sont lavées à l'eau, puis séchées sur sulfate de sodium ; après élimination de l'éther, un fractionnement permet de recueillir :

Fraction 1 :	Eb_{760} : 79-83°C	m = 5,4 g
Fraction 2 :	Eb_{28} : 68-71°C	m = 19,4 g
Fraction 3 :	$Eb_{0,3}$: 73-75°C	m = 5,8 g
Queues de distillation		m = 26 g

La fraction 1 est un mélange cyclohexène-cyclohexane.

La fraction 2 (n_D^{20} : 1,5395) est constituée de chlorure de benzyle n'ayant pas réagi (rendement par rapport au chlorure de benzyle initial : 51%).

La fraction 3 (n_D^{20} : 1,5130 ; d_4^{20} : 0,9278) contient uniquement du cyclohexylphénylméthane $C_6H_{11}CH_2C_6H_5$ issu de la condensation du chlorure de cyclohexylmagnésium et du chlorure de benzyle (rendement par rapport au chlorure de benzyle initial : 11%).

Les queues de distillation, traitées par le minimum de butanol froid, laissent précipiter 8,6 g de cristaux blancs (F : 100-101°C) identifiés au chlorure de tricyclohexylgermanium $(C_6H_{11})_3GeCl$ (rendement par rapport à $GeCl_4$: 34%). Le filtrat résiduel, une fois le butanol éliminé par distillation, est fractionné ; on obtient successivement :

Fraction 5 : $Eb_{0,3}$: 180-199°C m = 1,9 g

Fraction 6 : $Eb_{0,3}$: 199-200°C m = 11,2 g

Résidus indistillables m = 3,4 g

La fraction 6 (n_D^{20} : 1,5685 ; d_4^{20} : 1,1255) présente toutes les caractéristiques physiques et spectrales attendues pour le benzyltricyclohexylgermanium $(C_6H_{11})_3GeCH_2C_6H_5$ (rendement par rapport à $GeCl_4$: 39%).

RM calculé pour $C_{25}H_{40}Ge$: 119,93 trouvé : 120,01

Analyse $C_{25}H_{40}Ge$		C	H	Ge
	Calc.%	72,75	9,69	17,60
	Tr.	72,63	9,27	17,44

II- ACTION DU CHLORURE D'ALLYLE

Dans les mêmes conditions que précédemment, on fait agir 30 g (0,14 mole) de tétrachlorure de germanium en solution dans 100 cm^3 d'éther anhydre sur 0,98 mole de chlorure d'isopropylmagnésium.

Après retour à température ordinaire, on ajoute, au reflux, 53 g (0,70 mole) de chlorure d'allyle fraîchement distillé. Un abondant précipité blanc prend naissance. La condensa-

tion achevée, on maintient au reflux environ 30 minutes, puis on hydrolyse par 100 cm^3 d'eau glacée. Il se produit une réaction vive. On essore et dissout le précipité dans une solution d'acide sulfurique à 10%. On extrait à l'éther, puis l'ensemble est décanté ; les phases éthérées réunies sont lavées à l'eau, puis séchées sur sulfate de sodium.

Par distillation, après élimination du solvant, on recueille 20 g d'une fraction (Eb_{25} : 112-114°C) constituée d'un mélange d'allyltriisopropylgermanium $CH_2=CHCH_2Ge(isoC_3H_7)_3$ (rendement : 65%) et de chlorure de triisopropylgermanium (rendement : 35%).

La séparation de ces deux produits a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse préparative. *

Les caractéristiques de l'allyltriisopropylgermanium séparé sont les suivantes :

n_D^{20} : 1,4847 d_4^{20} : 0,9952

Analyse $C_{12}H_{26}Ge$	Calc.%	C 59,36	H 10,72	Ge 29,92
	Tr.	60,29	10,92	30,18

Ces expériences dans lesquelles on isole, à côté du dérivé tétrasubstitué, le chlorure de triorganogermanium correspondant, apportent, si besoin était, une confirmation à l'existence des magnésiens germaniés ; elles paraissent offrir des possibilités de synthèses intéressantes, en particulier celle des composés à groupement fonctionnel carboné lié directement au germanium, dont l'obtention n'est possible que pour un nombre limité de cas.

* La chromatographie préparative a été effectuée sur un appareil Beckman type Mégachrom : gaz vecteur hélium, colonnes apiezon L, température : 150°C.

A P P E N D I C E

I- SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

Le tableau ci-dessous rassemble les caractéristiques des spectrographes que nous avons utilisés :

Marque	Modèle	Prisme ou réseau	Région spectrale
Perkin Elmer	137	NaCl	4000 à 700 cm^{-1}
	237	240t/mm	4000 à 1250 cm^{-1}
		120t/mm	2000 à 650 cm^{-1}
Beckman	I.R.10	100t/mm	4000 à 650 cm^{-1}
		40t/mm	650 à 300 cm^{-1}
Leitz		NaCl	4000 à 650 cm^{-1}
		KBr	750 à 400 cm^{-1}

II- CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Les appareils dont nous disposions pour réaliser notre étude sont présentés dans le tableau suivant :

Nom et type	Colonnes	Gaz vecteur Débit	Pression	Détection
GRIFFIN VPC IIB	Verre Pyrex d = 0,75 cm l = 2 m	Azote 1,5 l/h	Négative	Thermistance
PERKIN ELMER 154 D	Verre Pyrex d = 0,5 cm l = 2 m	Hélium 4 l/h	Positive	Thermistance
AEROGRAPH Autoprép. A.700	Aluminium d = 10 cm l = 3 m	Hélium 5 l/h	Positive	Thermistance

RESUME ET CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, nous avons envisagé deux nouveaux aspects du comportement réactionnel des organomagnésiens vis à vis des halogénures de germanium.

Dans une première partie, nous avons décrit la formation de triorganogermanes par action, à température élevée, des réactifs de Grignard sur les chlorures de triorganogermanium. Après avoir défini les limites de la réaction et noté qu'elle intervenait concurrentiellement à la tétrasubstitution, nous avons passé en revue les différentes hypothèses susceptibles de rendre compte des phénomènes observés. Nous avons montré, grâce à un contrôle spectrographique permanent, que la présence du germane est antérieure à l'hydrolyse du milieu réactionnel, excluant ainsi le passage par un éventuel magnésien germanié. Par ailleurs, l'absence de corrélation entre le germane et le carbure insaturé isolé simultanément, infirme l'intervention d'un mécanisme mettant en jeu l'hydrogène en β de l'organomagnésien au cours d'un transfert électronique à six centres.

Par contre, la stabilité thermique des réactifs de Grignard peut être mise en cause ; nous avons établi que dans nos conditions expérimentales, leur décomposition intervenait avec formation du carbure insaturé correspondant et d'hydrure de magnésium. Nous avons vérifié que les résidus minéraux de dégradation d'un magnésien carboné provoquent la réduction de la liaison Ge-Cl en GeH.

L'ensemble de ces résultats nous a conduit à proposer, pour expliquer la formation des triorganogermanes, un mécanisme selon lequel ils trouvent leur origine dans la réduction des chlorures de triorganogermanium correspondant au moyen de l'hydrure de magnésium issu de la dégradation thermique des magnésiens utilisés.

Dans une deuxième partie, nous avons constaté que, selon un processus totalement différent du précédent, des triorganogermanes se forment par action des organomagnésiens sur le tétrachlorure de germanium. Après avoir recherché les conditions favorables au déroulement de cette réaction et observé en particulier qu'une température basse et un excès d'organomagnésien en accentuaient l'importance, nous en avons déterminé l'origine.

Nous avons précisé qu'elle ne peut se justifier par un phénomène de réduction tant au niveau d'un chlorure de triorganogermanium comme dans le cas précédent, qu'au niveau du tétrachlorure de germanium lui-même. Nous avons alors montré qu'il fallait retenir l'intervention d'un composé transitoire à liaison Ge-Mg dont l'hydrolyse conduisait au germane et l'action de l'eau lourde au germane deutéré.

Nous avons cherché à établir le processus de formation de ce magnésien germanié. Nous avons tout d'abord exclu son obtention par l'intermédiaire d'un transfert électronique à six centres ; puis nous avons apporté des preuves du passage, directement à partir du tétrachlorure de germanium, par un composé du germanium divalent.

Pour terminer, un schéma réactionnel rendant compte de l'ensemble de ces résultats est proposé.

Dans une troisième partie, nous avons réalisé, sur un exemple, la synthèse directe d'un magnésien germanié à partir du chlorure de triphénylgermanium en utilisant un solvant aprotique fortement dissociant. Sans qu'il soit encore possible de préciser de façon définitive le rôle de ce dernier, il semble que la réaction fasse intervenir l'hexaphényldigermane.

Nous avons, pour terminer, envisagé une première application des magnésiens germaniés en tant qu'agents de synthèse, en les faisant réagir vis à vis de composés à halogène mobile. On peut raisonnablement penser à de nouveaux développements dont l'étude dépasse le cadre du présent travail et qui pourront faire l'objet de recherches ultérieures.

B I B L I O G R A P H I E

(1) E. KRAUSE, Ber.,1922,55,896.
(2) C.A. KRAUS et C.L. BROWN, J. Amer. Chem. Soc., 1930,52,3692.
(3) J. SATGE, Communication privée.
(4) DENBIGH, Trans Faraday Soc., 1960,36,936.
(5) P.M. CHRISTOPHER, J. Chem. and Eng. Data,1965,10,44.
(6) J. SATGE, Thèse Toulouse,1961,p.521.
(7) Inorganic Syntheses, volume II p.109.
(8) A.D. PETROV, V.F. MIRONOV et N.G. DZHURINSKAYA, Dokl. Akad. Nauk SSSR,1959,128,302.
(9) O.M. NEFEDOV, S.P. KOLESNIKOV, V.I. CHETCHENKO et N. CHENKER, Dokl. Akad. Nauk SSSR,1965,162,589.
(10) F. RIJKENS et G.J.M. VAN DER KERK, Organogermanium Chemistry p.17, Institut de Chimie Organique T.N.O. UTRECHT, Hollande 1964.
(11) F. RIJKENS et G.J.M. VAN DER KERK, Organogermanium Chemistry p.28 et p.119.
(12) M. LESBRE et P. MAZEROLLES, C.R. Acad. Sci.,1958,246,1708.
(13) O.H. JOHNSON et W.H. NEBERGALL, J. Amer. Chem. Soc., 1948,70,1706.
(14) H.H. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc.,1951,73,5800.
(15) R.J. CROSS et F. GLOCKLING, J. Organometal. Chem., 1965,3,146.
(16) J. SATGE, Thèse Toulouse,1961,p.528.
(17) J. SATGE, R. MATHIS, M. LESBRE, C.R. Acad. Sci., 1959,249,131.
(18) O.H. JOHNSON et D.M. HARRIS, J. Amer. Chem. Soc., 1950,72,5566.
(19) R. WEST, J. Amer. Chem. Soc.,1953,75,6080.
(20) R. FUCHS et H. GILMAN, J. Org. Chem.,1957,22,1009.
(21) Z.M. MANULKIN, A.B. KUCHKAREV et S.A. SARANKINA, Dokl. Akad. Nauk SSSR,1963,149,318.

(22) P. MAZEROLLES, Thèse Toulouse,1959,p.51.
(23) O.H. JOHNSON et W.H. NEBERGALL, J. Amer. Chem. Soc., 1949,71,1720.
(24) C.A. KRAUS et C.S. SHERMAN, J. Amer. Chem. Soc., 1933,55,4694.
(25) N.W. CUSA et F.S. KIPPING, J. Chem. Soc.,1933,1040.
(26) M.C. HARVEY, W.H. NEBERGALL et J. PEAKE, J. Amer. Chem. Soc.,1957,79,2762.
(27) A.G. BROOK et S. WOLFE, J. Amer. Chem. Soc.,1957,79,1431.
(28) F. WHITMORE et R. GEORGE, J. Amer. Chem. Soc.,1942,64,1239.
(29) E. WIBERG et R. BAUER, Z. Naturforsch.,1952,76,129.
(30) P. JOLIBOIS, C.R. Acad. Sci.,1912,155,353.
(31) GILMAN et PETERSON, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas,1929,48,247.
(32) CLAPP et WOODWORD, J. Amer. Chem. Soc.,1938,60,1019.
(33) E. WIBERG, Ang. Chem.,1950,62,448.
(34) E. WIBERG et R. BAUER, Z. Naturforsch,1950,56,396.
(35) E. WIBERG et R. BAUER, Ber.,1952,85,593.
(36) W. FREUNDLICH et B. CLAUDEL, Bull. Soc. Chim.,1956,967.
(37) W. SCHLENK et W. SCHLENK, Ber.,1929,62,920.
(38) F. METRAS, J.C. MENDELSOHN et J. VALADE, Bull. Soc. Chim., 1966 à paraître.
(39) T.G. SELIN et R. WEST, Tetrahedron,1959,5,97.
(40) H. GILMAN et C.W. GEROW, J. Amer. Chem. Soc.,1956,78,5435.
(41) D. SEYFERTH, J. Amer. Chem. Soc.,1957,79,2738.
(42) P. MAZEROLLES, Thèse Toulouse,1959,p.19.
(43) F. RIJKENS et G.J.M. VAN DER KERK, "Organogermanium Compounds" Institut de Chimie Organique T.N.O. UTRECHT, Hollande 1960,p.9.
(44) H. GILMAN et E.A. ZUECH, J. Org. Chem.,1961,26,3035.
(45) F. GLOCKLING et K.A. HOOTON, J. Chem. Soc.,1962,3509.
(46) E. KRAUSE et R. POHLAND, Ber.,1924,57,532.
(47) J. VALADE et J.C. POMMIER, Bull. Soc. Chim.,1962,1532.
(48) C. TAMBORSKY et E.J. SOLOSKI, J. Amer. Chem. Soc., 1961,83,3734.

(49) H.H. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc.,1953,75,814.
(50) R. WEST, J. Amer. Chem. Soc.,1952,74,4363.
(51) J.C. MENDELSOHN, F. METRAS et J. VALADE, Bull. Soc. Chim., 1965,10,2695.
(52) J.C. MENDELSOHN, F. METRAS et J. VALADE, Compt. Rend., 1965,261,756.
(53) J.C. MENDELSOHN, F. METRAS et J. VALADE, Bull. Soc. Chim., 1966 (sous presse).
(54) T.G. SELIN et R. WEST, J. Amer. Chem. Soc.,1962,84,1856.
(55) H.H. ZEISS et W. HERWIG, J. Amer. Chem. Soc.,1956,78,5959.
(56) F. GLOCKLING et K.A. HOOTON, J. Chem. Soc.,1963,1849.
(57) J.G. DUBOUDIN et J. VALADE, Bull. Soc. Chim.,1965,2696 ; C.R. Acad. Sci.,1966 sous presse.
(58) L.M. DENNIS, W.R. ORNDORFF et D.L. TABERN, J. Phys. Chem., 1926,30,1049.
(59) F.M. BREWER et L.M. DENNIS, J. Phys. Chem.,1927,31,1526.
(60) L.M. DENNIS et H.L. HUNTER, J. Amer. Chem. Soc.,1929,51,1151
(61) R. SCHWARZ et E. BARONETZKY, Naturwissenschaften,1952,39,256
(62) R. SCHWARZ et E. BARONETZKY, Z. Anorg. Allg. Chem., 1954,275,1.
(63) W.C. SCHUMB et D.M. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc.,1955,77,3003.
(64) C.W. MOULTON et J.C. MILLER, J. Amer. Chem. Soc., 1956,78,2702.
(65) R.H. LIESER, H. ELIAS et H.W. KOHLSCHÜTTER, Z. Anorg. Allg. Chem.,1961,313,206.
(66) M. LESBRE et J. SATGE, C.R. Acad. Sci.,1961,252,1976.
(67) O.M. NEFEDOV et S.P. KOLESNIKOV, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.,1963,11,2068.
(68) O.M. NEFEDOV, S.P. KOLESNIKOV, V.I. CHETCHENKO et Y.H. CHENKER, Dokl. Akad. Nauk SSSR,1965,162,589.
(69) Inorganic Syntheses, volume III,p.63.
(70) Inorganic Syntheses, volume II,p.106.
(71) J. SERMENT, Communication privée.

(72) SHIMAZAKI et WADA, Bull. Soc. Chim. Japan,1956,29,294.
(73) J. SATGE, Thèse Toulouse,1961,565.
(74) H. NORMANT et J. VILLIERAS, C.R. Acad. Sci.,1964,259,1150.
(75) M.V. GEORGE, D.J. PETERSON et H. GILMAN, J. Amer. Chem. Soc.,1960,82,403.
(76) C. TAMBORSKI, F.E. FORD, W.L. LEHN, G.J. MOORE et E.J. SOLOSKI, J. Org. Chem.,1962,27,619.
(77) J. NORMANT, Bull. Soc. Chim.,1963,1888.
(78) T. CUVIGNY et H. NORMANT, Bull. Soc. Chim.,1964,2000.
(79) H. NORMANT et T. CUVIGNY, Bull. Soc. Chim.,1965,1866 et suivantes.
(80) H. NORMANT, T. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, Bull. Soc. Chim.,1965,3441.
(81) H.E. ZAUGG, B.W. HORROM et S. BORGWARDT, J. Amer. Chem. Soc.,1960,82,2895.
(82) D. FEAKINS, W.A. LAST et R.A. SHAW, Chemistry and Industry, 1962,11,510.
(83) H. NORMANT, T. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, Bull. Soc. Chim.,1965,3446.
(84) H. GILMAN et C.W. GEROW, J. Amer. Chem. Soc.,1955,77,5509.
(85) F. RIJKENS et G.J.M. VAN DER KERK, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas,1964,83,723.
(86) H. GILMAN et F. SCHULZE, J. Amer. Chem. Soc.,1925,45,2002.
(87) J. SATGE, Thèse Toulouse,1961.
(88) J.C. MENDELSOHN, F. METRAS et J. VALADE, Société Chimique de France, Réunion des sections du Sud, Bordeaux 25-26 mars 1966.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	3
GENERALITES	7
I- Techniques générales	9
A- Dosage des éléments	9
B- Constantes physiques	10
C- Caractérisations physicochimiques	10
II- Composés organiques du germanium	13
A- Nomenclature	13
B- Matières premières	14
C- Comportement réactionnel	20
PREMIERE PARTIE : Action réductrice des organomagnésiens sur les chlorures de triorganogermanium	23
CHAPITRE I : Mise en évidence et limites de l'action réductrice des organomagnésiens sur les chlorures de triorganogermanium	27
I- Mode opératoire général	28
II- Etude analytique	29
III- Cas particulier : chlorure de triphénylgermanium	37

CHAPITRE II : Interprétation et mécanisme 39

I- Comparaisons avec la série organosiliciée 39

II- Etude du stade de formation de la liaison Ge-H 43

A- Exposé de la méthode 43
B- Appareillage 44
C- Conditions expérimentales 44
D- Résultats 45

III- Etude de la décomposition thermique du chlorure de cyclohexylmagnésium 46

A- Mode opératoire 49
B- Résultats 50

IV- Mécanisme de formation des triorganogermanes 53

A- Rappel des résultats 53
B- Interprétation des résultats 54
C- Mécanisme de formation des triorganogermanes 56

V- Mécanisme de formation de l'hexaphényldigermane 58

A- Rappel des résultats 58
B- Mécanisme de formation 58

DEUXIEME PARTIE : Mise en évidence de la liaison Ge-Mg par action de certains organomagnésiens sur le tétrachlorure de germanium 61

CHAPITRE I : Mise en évidence de la formation de triorganogermane par action de cer-

tains organomagnésiens sur le tétrachlorure de germanium 63

I- Rappels bibliographiques 63

II- Mise en évidence de la formation de triorganogermane par action de certains organomagnésiens sur le tétrachlorure de germanium 67

A- Mise en évidence du phénomène 68

B- Etude des facteurs influençant la formation des triorganogermanes 72

1- Sens d'addition des réactifs 72

2- Proportions des réactifs 73

3- Température de réaction 73

4- Effets de catalyse 74

CHAPITRE II : Mécanisme de formation des triorganogermanes - Magnésien germanié 79

I- Mécanisme de formation des triorganogermanes 79

A- Exposé des diverses hypothèses 79

1- Réduction d'une liaison Ge-Cl 80

a- Au niveau de R_3GeCl 80

b- Au niveau de $GeCl_4$ 81

2- Passage par un magnésien germanié 82

B- Etude critique des hypothèses 83

1- Réduction au niveau de R_3GeCl 83

2- Réduction au niveau de $GeCl_4$ 84

3- Passage par un magnésien germanié 85

C- Mécanisme de formation des triorganogermanes 90

II- Mécanisme de formation du magnésien germanié 92

A- Exposé des diverses hypothèses 92

B- Justification du mécanisme 96

1- Action du tétrachlorure de germanium sur le chlorure de cyclohexylmagnésium β deutéré 97

a- Synthèse du chlorure de cyclohexyl β deutéré 98

b- Action sur le tétrachlorure de germanium 103

2- Action des organomagnésiens sur les halogénures du germanium divalent 104

a- Iodure germaneux GeI_2 105

b- Chlorure germaneux $GeCl_2$ 109

3- Mécanisme de formation du magnésien germanié 114

III- Conclusions 117

TROISIEME PARTIE : Sur l'obtention directe de la liaison Ge-Mg 119

CHAPITRE I : Synthèse directe de la liaison Ge-Mg 121

I- Rappels bibliographiques 121

II- Mise en évidence expérimentale et mécanisme 122

A- Préparation du tétraphénylgermanium 123

B- Préparation du triphénylgermanium 124

C- Synthèse directe de la liaison Ge-Mg 125

CHAPITRE II : Sur la réactivité de la liaison Ge-Mg 129

I- Action du chlorure de benzyle 129

II- Action du chlorure d'allyle 131

APPENDICE 133

RESUME ET CONCLUSIONS 137

BIBLIOGRAPHIE 141

TABLE DES MATIERES 147

D E U X I E M E T H E S E

proposition donnée par la Faculté

PROPRIETES SEMICONDUCTRICES DU GERMANIUM ET APPLICATIONS

Vu et approuvé
Bordeaux, le 13 Mai 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences
R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le 13 Mai 1966
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux
J. BABIN